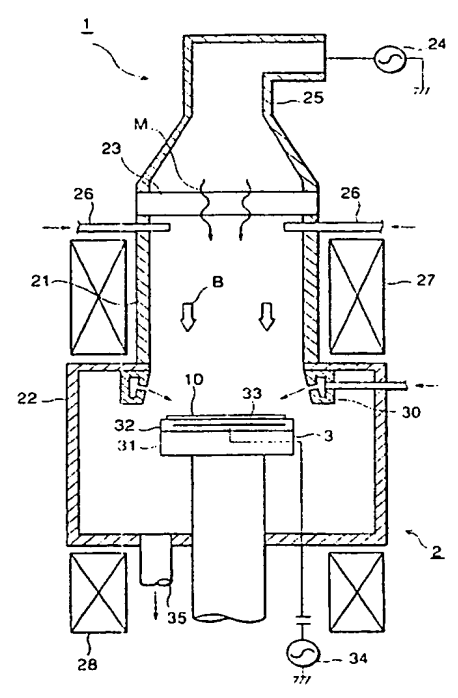


PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 H01L 21/314, 21/205, 21/31, C23C 16/26, 16/30</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 <b>WO98/21747</b></p> <p>(43) 国際公開日 1998年5月22日(22.05.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/04098</p> <p>(22) 国際出願日 1997年11月11日(11.11.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/320911 1996年11月14日(14.11.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東京エレクトロン株式会社(TOKYO ELECTRON LIMITED)[JP/JP] 〒107 東京都港区赤坂五丁目3番6号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 赤堀 孝(AKAHORI, Takashi)[JP/JP] 〒192-03 東京都八王子市松本37-5 ベアーズパレス401 Tokyo, (JP) 澤田昌紀(TOZAWA, Masaki)[JP/JP] 〒197 東京都墨田区江川1628-1-502 Tokyo, (JP) 内藤裕子(NAITO, Yoko)[JP/JP] 〒229 神奈川県相模原市橋本5-5-17 ニストラル小田102 Kanagawa, (JP) 中瀬りさ(NAKASE, Risa)[JP/JP] 〒229 神奈川県相模原市相模原6-8-6 セルシオン相模原Ⅱ206 Kanagawa, (JP) 横山 敦(YOKOYAMA, Osamu)[JP/JP] 〒229 神奈川県相模原市相模原2-12-12 クリオ相模原式番館304 Kanagawa, (JP)</p>		
<p>石塚修一(ISHIZUKA, Shuichi)[JP/JP] 〒220-01 神奈川県津久井郡城山町原宿4-19-29 城山ニューハイツ202 Kanagawa, (JP) 遠藤俊一(ENDO, Shunichi)[JP/JP] 〒229 神奈川県相模原市相模原2-12-12 クリオ相模原式番館408 Kanagawa, (JP) 斉藤正英(SAITO, Masahide)[JP/JP] 〒154 東京都世田谷区給田4-20-8 東京エレクトロン世田谷寮2313 Tokyo, (JP) 青木武志(AOKI, Takeshi)[JP/JP] 〒192 東京都八王子市大和田町6-14-5 メゾンドノア大和田430 Tokyo, (JP) 平田匡史(HIRATA, Tadashi)[JP/JP] 〒229 神奈川県相模原市橋本3-21-2 ドラゴンマンション橋本式番館1004 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 佐藤一雄, 外(SATO, Kazuo et al.) 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>		
<p>(54) Title: <b>PLASMA FILM FORMING METHOD AND PLASMA FILM FORMING APPARATUS</b></p> <p>(54) 発明の名称 プラズマ成膜方法及びプラズマ成膜装置</p> <p>(57) Abstract Microwaves are introduced into a plasma chamber of a plasma treatment apparatus, and a magnetic field is generated to produce a plasma from a plasma generating gas by electron cyclotron resonance. The plasma is introduced into a film forming chamber of the plasma treatment apparatus to produce a plasma from a film forming gas which contains a compound gas of carbon and fluorine or compound gas of carbon, fluorine and hydrogen, and hydrocarbon gas. An insulating film consisting of a fluorine-added carbon film is formed from the plasma of the film forming gas.</p>		
		

プラズマ処理装置のプラズマ室内に、マイクロ波を導入すると共に磁界を印加して電子サイクロトロン共鳴によりプラズマ生成用ガスをプラズマ化する。このプラズマをプラズマ処理装置の成膜室内に導入し、炭素及びフッ素の化合物ガスあるいは炭素、フッ素及び水素の化合物ガスと、炭化水素ガスとを含む成膜ガスをプラズマ化する。そしてこのプラズマ化された成膜ガスによりフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SD	スーダン
AT	オーストリア	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	DE	ドイツ	MC	モナコ	SI	スロベニア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	EE	エストニア	MD	モルドバ	SK	スロバキア
BB	バハマ	EG	エジプト	MG	マダガスカル	SV	エルサルバドル
BE	ベルギー	ES	スペイン	MK	マケドニア	SW	スウェーデン
BG	ブルガリア	ET	エチオピア				
BY	ベラルーシ	FI	フィンランド	ML	マリ		
CA	カナダ	FR	フランス	MN	モンゴル		
CC	ココス (キリング) 諸島	GB	イギリス	MR	モーリタニア		
CH	スイス	DE	ドイツ	MW	マラウイ		
CI	コートジボワール	EE	エストニア	MX	メキシコ		
CM	カメルーン	EG	エジプト	NE	ニジェール		
CN	中国	ES	スペイン	NO	ノルウェー		
CU	キューバ	ET	エチオピア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	FI	フィンランド	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	FR	フランス	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	GB	イギリス	RO	ルーマニア		
EE	エストニア	DE	ドイツ	SE	スウェーデン		
		EE	エストニア	SI	スロベニア		
		EG	エジプト	SK	スロバキア		
		ES	スペイン	SL	シエラレオネ		

## 明 細 書

## プラズマ成膜方法及びプラズマ成膜装置

## 技 術 分 野

本発明は例えば半導体デバイスの層間絶縁膜に用いることのできるフッ素添加カーボン膜をプラズマ処理により成膜する方法及び装置に関する。

## 背 景 技 術

半導体デバイスの高集積化を図るために、パターンの微細化、回路の多層化といった工夫が進められており、そのうちの一つとして配線を多層化する技術がある。多層配線構造をとるためには、 $n$ 層目の配線層と $(n+1)$ 番目の配線層の間を導電層で接続すると共に、導電層以外の領域は層間絶縁膜と呼ばれる薄膜が形成される。

この層間絶縁膜の代表的なものとして $\text{SiO}_2$ 膜があるが、近年デバイスの動作についてより一層の高速化を図るために層間絶縁膜の比誘電率を低くすることが要求されており、層間絶縁膜の材質についての検討がなされている。即ち $\text{SiO}_2$ は比誘電率がおよそ4であり、これよりも小さい材質の発掘に力が注がれている。そのうちの一つとして比誘電率が3.5である $\text{SiOF}$ の実現化が進められているが、本発明者は比誘電率が更に小さいフッ素添加カーボン膜に注目している。

ところで層間絶縁膜については、小さい比誘電率であることの他に密着性が大きいこと、機械的強度が大きいこと、熱的安定性に優れていることなどが要求される。フッ素添加カーボンとして商品名テフロン（ポリテトラフルオロエチレン）がよく知られているが、これは極めて密着性が悪く、硬度も小さい。従ってフッ素添加カーボン膜を層間絶縁膜として用いるといっても、膜質に未知な部分が多

く、現状では実用化が困難である。

### 発 明 の 開 示

本発明は、このような事情の下になされたものでありその目的は、半導体デバイスに適したフッ素添加カーボンを製造する方法及び装置を提供することにある。

本発明は、炭素及びフッ素の化合物ガスと炭化水素ガスとを含む成膜ガスをプラズマ化する工程と；そして前記プラズマにより被処理体上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜する工程とを備えたプラズマ成膜方法を提供する。

本発明はさらに、プラズマ処理装置のプラズマ室内に、真空雰囲気内の単位体積（1立方メートル）当たり10kw以上のマイクロ波を導入すると共に磁界を印加して電子サイクロトロン共鳴によりプラズマ生成用ガスをプラズマ化する工程と；前記プラズマを前記プラズマ処理装置の成膜室内に導入し、炭素及びフッ素の化合物ガスあるいは炭素、フッ素及び水素の化合物ガスと、炭化水素ガスとを含む成膜ガスをプラズマ化する工程と；そして前記プラズマ化された成膜ガスによりフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜する工程とを備えたプラズマ成膜方法を提供する。

本発明はさらに、被処理体の載置台を備えた真空容器内で炭素及びフッ素の化合物ガスあるいは炭素、フッ素及び水素の化合物ガスと、炭化水素ガスとを含む成膜ガスをプラズマ化する工程と；そして前記載置台に、該載置台の載置面の単位面積当たり $3.14\text{ W/cm}^2$ 以上のバイアス電力を印加してプラズマ中のイオンを被処理体に引き込みながら前記プラズマにより被処理体上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜する工程を備えたプラズマ成膜方法を提供する。

本発明はさらに、炭素及びフッ素の化合物ガスあるいは炭素、フッ素及び水素の化合物ガスと、酸素プラズマ生成用ガスとを含む処理ガスをプラズマ化する工程と；そして前記プラズマにより被処理体上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜する工程とを備えたプラズマ成膜方法を提供する。

本発明はさらに、炭素及びフッ素の化合物ガスあるいは炭素、フッ素及び水素の化合物ガスを含む成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより被処理体上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜する工程と；前記成膜ガスから酸素プラズマ生成用ガスに切換えて酸素プラズマを生成し、この酸素プラズマにより前記絶縁膜の一部をエッチングする工程と；そして酸素プラズマから前記成膜ガスに切換えてプラズマを生成し、このプラズマにより被処理体上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜する工程とを備えたプラズマ成膜方法を提供する。

本発明はさらに、処理ガスに交流電力を与えてプラズマを生成する工程と；そして前記交流電力を該交流電力の周波数よりも低い周波数のパルスによりオン、オフしながら、前記プラズマにより被処理体上に薄膜を成膜する工程とを備えたプラズマ成膜方法を提供する。

本発明はさらに、プラズマ生成用ガスをプラズマ化するためのプラズマ室と；前記プラズマ室内にマイクロ波を発生させる第一の発生器と、前記プラズマ室内に磁界を形成する形成器と；前記プラズマ室内に前記プラズマ生成用ガスを供給する第一の供給部と；被処理体上に絶縁膜を成膜するための成膜室と；前記成膜室内に炭素及びフッ素の化合物ガスあるいは炭素、フッ素及び水素の化合物ガスと、炭化水素ガスとを含む成膜ガスを供給する第二の供給部とを備え、前記マイクロ波と前記磁界とによる電子サイクロトロン共鳴によりプラズマ化された前記生成用ガスが前記成膜室に導入されて、前記成膜ガスがプラズマ化され、該プラズマ化された成膜ガスによりフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜が成膜されるプラズマ処理装置を提供する。

#### 図面の簡単な説明

図1は本発明のプラズマ成膜方法を実施するために用いるプラズマ処理装置の一例を示す縦断側面図である；

図2は成膜ガスの種類とCF膜の比誘電率との関係を示す特性図である；

図3は成膜ガスの種類とCF膜の密着性を示す特性図である；

図4は成膜ガスの種類とCF膜の硬さとの関係を示す特性図である；。

図5はCF膜のX線光電子分光スペクトルの結果を示す特性図である；

図6はCF膜について温度を変化させたときに発生する気体の質量分析の結果を示す特性図である；

図7は成膜ガスの分子構造を示す説明図である；

図8はCF膜について温度を変化させたときに発生する気体の質量分析の結果を示す特性図である；

図9は成膜ガスの反応の様子を示す説明図である；

図10はCF膜について温度を変化させたときに発生する気体の質量分析の結果を示す特性図である；

図11はCF膜について温度を変化させたときに発生する気体の質量分析の結果を示す特性図である；

図12はプロセス圧力別のバイアス電力と成膜速度との関係を示す特性図である；

図13はプロセス圧力とCF膜のストレスとの関係を示す説明図である；

図14はCF膜のストレスの様子を示す説明図である；

図15はCF膜の密着性に対するマイクロ波電力の依存性を示す説明図である；

図16はCF膜の膜厚均一性に対するマイクロ波電力の依存性を示す説明図である；

図17はCF膜の密着性に対するバイアス電力の依存性を示す説明図である；

図18はCF膜の膜厚均一性に対するバイアス電力の依存性を示す説明図である；

図19はバイアス電力と埋め込み可能な凹部のアスペクト比との関係を示す説明図である；

図20はCF膜による配線間の埋め込みの様子を示す説明図である；

図21はCF膜による配線間の埋め込みの様子を示す説明図である；

図22は本発明の他の実施の形態に用いられるプラズマ処理装置の概略構成を示す説明図である；

図23はマイクロ波電源及びバイアス電源をオン、オフする様子を示す波形図である；

図24はマイクロ波電力、プラズマ密度、及び電子温度の関係を示す特性図である；

図25はマイクロ波電力、プラズマ密度、及び電子温度の関係を示す特性図である；そして

図26はマイクロ波電力及びバイアス電力をオン、オフしたときのデューティ比と成膜速度との関係を示す特性図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の実施の形態は、例えば半導体デバイスの層間絶縁膜に適したフッ素添加カーボン（以下「CF膜」という）を製造するプロセス条件、例えば原料ガスの種類や圧力などとCF膜の膜質との関係を調べ、最適な（プロセス条件）を見出した点に特徴がある。先ずこの実施の形態に用いられるプラズマ処理装置の一例を図1に示す。図示するようにこのプラズマ処理装置1は、例えばアルミニウム等により形成された真空容器2を有しており、この真空容器2は上方に位置してプラズマを発生させる筒状のプラズマ室21と、この下方に連通させて連結され、プラズマ室21よりは口径の大きい筒状の成膜室22とからなる。なおこの真空容器2は接地されてゼロ電位になっている。

この真空容器2の上端は、開口されてこの部分にマイクロ波を透過する部材例えば石英等の材料で形成された透過窓23が気密に設けられており、真空容器2内の真空状態を維持するようになっている。この透過窓23の外側には、例えば

2. 45 GHz のプラズマ発生用高周波供給手段としての高周波電源部 24 に接続された導波管 25 が設けられており、高周波電源部 24 に発生したマイクロ波 M を導波管 25 で案内して透過窓 23 からプラズマ室 21 内へ導入し得るようになっている。

プラズマ室 21 を区画する側壁には例えばその周方向に沿って均等に配置したプラズマガスノズル 26 が設けられると共にこのノズル 26 には、図示しないプラズマガス源、例えば Ar ガスや  $O_2$  ガス源が接続されており、プラズマ室 21 内の上部に Ar ガスや  $O_2$  ガス等のプラズマガスをムラなく均等に供給し得るようになっている。なお図中ノズル 26 は図面の煩雑化を避けるため 2 本しか記載していないが、実際にはそれ以上設けている。

また、プラズマ室 21 を区画する側壁の外周には、これに接近させて磁界形成手段として例えばリング状の主電磁コイル 27 が配置されると共に、成膜室 22 の下方側にはリング状の補助電磁コイル 28 が配置され、プラズマ室 21 から成膜室 22 に亘って上から下に向かう磁界例えば 875 ガウスの磁界 B を形成し得るようになっており、ECR プラズマ条件が満たされている。なお電磁コイルに代えて永久磁石を用いてもよい。

このようにプラズマ室 21 内に周波数の制御されたマイクロ波 M と磁界 B とを形成することにより、これらの相互作用により上記 ECR プラズマが発生する。この時、前記周波数にて前記導入ガスに共鳴作用が生じてプラズマが高い密度で形成されることになる。すなわちこの装置は、電子サイクロトロン共鳴 (ECR) プラズマ処理装置を構成することになる。

一方前記成膜室 22 の上部即ちプラズマ室 21 と連通している部分には、リング状の成膜ガス供給部 30 が設けられており、内周面から成膜ガスが噴出するようになっている。また成膜室 22 内には、載置台 3 が昇降自在に設けられている。この載置台 3 は、例えばアルミニウム製の本体 31 の上に、ヒータを内蔵した静



電チャック 32 を設けてなり、静電チャック 32 の電極 33 にはウエハ W にイオンを引き込むためのバイアス電圧を印加するように例えば高周波電源部 34 が接続されている。そしてまた成膜室 22 の底部には排気管 35 が接続されている。

次に上述の装置を用いて被処理体であるウエハ 10 上に CF 膜よりなる層間絶縁膜を形成する方法について説明する。先ず、真空容器 2 の側壁に設けた図示しないゲートバルブを開いて図示しない搬送アームにより、例えば表面にアルミニウム配線が形成された被処理体であるウエハ 10 を図示しないロードロック室から搬入して載置台 3 上に載置する。

続いて、このゲートバルブを閉じて内部を密閉した後、排気管 35 より内部雰囲気を排出して所定の真空度まで真空引きし、プラズマガスノズル 26 からプラズマ室 21 内へプラズマ発生用ガス例えば Ar ガスを導入すると共に成膜ガス供給部 30 から成膜室 22 内へ成膜ガス例えば CF<sub>4</sub> ガス及び C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ガスを夫々流量 60 sccm 及び 30 sccm で導入する。そして真空容器 2 内を例えば 0.1 Pa のプロセス圧に維持し、かつ高周波電源部 34 により載置台 3 に 13.56 MHz、1500 W のバイアス電圧を印加すると共に、載置台 3 の表面温度を 320°C に設定する。

プラズマ発生用高周波電源部 24 からの 2.45 GHz の高周波（マイクロ波）は、導波管 25 を搬送されて真空容器 2 の天井部に至り、ここの透過窓 23 を透過してマイクロ波 M がプラズマ室 21 内へ導入される。このプラズマ室 21 内には、電磁コイル 27、28 により発生した磁界 B が上方から下方に向けて例えば 875 ガウスの強さで印加されており、この磁界 B とマイクロ波 M との相互作用で E（電界）× B（磁界）を誘発して電子サイクロトロン共鳴が生じ、この共鳴により Ar ガスがプラズマ化され、且つ高密度化される。なお Ar ガスを用いることによりプラズマが安定化する。

プラズマ生成室 21 より成膜室 22 内に流れ込んだプラズマ流は、ここに供給

されている  $C_4 F_8$  ガス及び  $C_2 H_4$  ガスを活性化させて活性種を形成する。一方プラズマイオン、この例では  $Ar$  イオンはプラズマ引き込み用のバイアス電圧によりウェハ 10 に引き込まれ、ウェハ 10 表面のパターン（凹部）に堆積された  $CF$  膜の角を  $Ar$  イオンのスパッタエッチング作用により削り取って間口を広げながら、 $CF$  膜が成膜されて凹部内に埋め込まれる。

ここで本発明者は成膜ガスとして  $C_n F_m$  ガスと  $C_k H_s$  ガスとを組み合わせした場合、 $n$ 、 $m$ 、 $k$ 、 $s$  と膜質とがどのように対応するかを調べた。ただし  $n$ 、 $m$ 、 $k$ 、 $s$  は整数である。実験としては、 $C_n F_m$  ガスと  $C_k H_s$  ガスとの流量を夫々 60 sccm 及び 30 sccm とし、その他のプロセス条件は上述の実施の形態と同じにして厚さ 1  $\mu m$  の  $CF$  膜を成膜し、得られた  $CF$  膜について比誘電率、密着性及び硬さを調べた。

$C_n F_m$  ガスとしては、 $CF_4$ 、 $C_2 F_6$ 、 $C_3 F_8$ 、 $C_4 F_8$  などを用いることができ、また  $C_k H_s$  ガスとしては  $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $C_2 H_2$ 、 $C_2 H_6$ 、 $C_3 H_8$ 、 $C_4 H_8$  などを用いることができる。図 2～図 4 は夫々比誘電率、密着性及び硬さについての結果を示し、横軸に  $C_n F_m$  ガスの  $m$  と  $n$  との比をとり、縦軸に  $C_k H_s$  ガスの  $s$  と  $k$  との比をとっている。縦軸と横軸の各値の交点に記載した数値がデータであり、例えば図 2 でいえば  $C_4 F_8$  ガス及び  $C_2 H_4$  ガスの組み合わせでは、比誘電率は 2.2 である。ただし最上段のデータは  $C_k H_s$  ガスとして  $H_2$  ガスを用いたものである。

比誘電率の測定については、ベアシリコン表面に  $CF$  膜を形成し、更にその上にアルミニウム電極を形成し、シリコン層と電極との間に比誘電率メータの電極を接続して  $CF$  膜の比誘電率を測定した。密着性の測定については、ベアシリコン表面に  $CF$  膜を形成し、この  $CF$  膜表面に密着試験子を接着剤で固定し、試験子を引き上げて  $CF$  膜がベアシリコンから剥がれたときの試験子単位面積当りの引き上げ力 ( $kg/cm^2$ ) の大きさを指標とした（セバスチャン法）。硬さの

測定については島津ダイナミック超微小硬度計D U H - 2 0 0を用い、稜間隔115度、圧子先端曲率半径0.1  $\mu\text{m}$ 以下の三角錐圧子により試験荷重500 mgf、負荷速度29 mgf / sec 試験荷重保持時間5 secの条件でCF膜に対して押し込み試験を行った。押し込み深さをD ( $\mu\text{m}$ ) とすると、係数(37.838)  $\times$  荷重 /  $D^2$  を硬さの指標(ダイナミック硬度)とした。

デバイスの高速化に対応するためには比誘電率が3.0以下好ましくは2.5以下であることが必要であり、この範囲を満足する成膜ガスの組み合わせの範囲を図2中斜線で示す。密着性については上述の試験の場合、200 kg /  $\text{cm}^2$ 以上あればデバイスに組み込んだときに膜剥がれのおそれはなく、この範囲を図3中斜線で示す。硬さについては、あまり小さいと、例えば表面を機械的研磨して平坦化するエッチバック工程が困難になるため、40以上好ましくは50以上であることが必要であり、この範囲を図4中斜線で示す。このような結果に対して考察すると、比誘電率を下げるためには膜中のFの比率を多くすればよいが、Fの比率が多過ぎると密着性が悪くかつ硬さが小さくなる。この理由は密着性及び硬さは膜中のC-C結合に寄与していると考えられ、Fの比率が多いと、C-C結合が少なくなるためと考えられる。

従って比誘電率が低く、かつ十分な密着性、硬さを確保するためには図2～図4の斜線領域がオーバーラップする範囲であることが好ましい。ただし硬さについては、図4の斜線領域から外れている場合CF膜の表面に硬度の大きい膜を付けて表面を保護する方法もある。図5は $\text{C}_4\text{F}_8$ ガス及び $\text{C}_2\text{H}_4$ ガスの混合ガスを成膜ガスとした既述のプロセス条件におけるCF膜のX線光電子分光スペクトルの結果を示し、この結果から $\text{CF}_3$ 基、 $\text{CF}_2$ 、CF基及びC-CF<sub>x</sub>基が含まれていることが分かる。

以上のことから $\text{C}_4\text{F}_8$ ガス及び $\text{C}_2\text{H}_2$ との組合せで成膜したCF膜は比誘電率が2.4、密着性が412、硬度が192であり、層間絶縁膜として好まし

いものであることが分かる。なお上述の例では $C_n F_m$  ガス及び $C_k H_s$  ガスに加えて $H_2$  ガスを添加してもよい。

本発明の他の実施の形態では、原料ガスである $CF$ 系のガスとして二重結合あるいは三重結合のガス、例えば $C_2 F_2$  ガスや $C_2 F_4$  ガスを用いる。この場合 $CF$ 膜は熱的安定性に優れているという効果がある。熱的安定性とは、高温になっても $F$ （フッ素）の抜けが少ないということである。即ち上段側及び下段側の各配線層例えばアルミニウム配線を互に電氣的に接続するために、層間絶縁膜を成膜した後ビアホールを形成して例えば $W$ （タングステン）の埋め込みが行われるが、この埋め込み工程は例えば $450^\circ C$ 程度の温度下で行われる。またビアホールへアルミニウムを流し込む場合もあるが、このリフロー工程は約 $400^\circ C$ 以上で行われる。このように層間絶縁膜が成膜温度よりも高い温度に加熱されたときに $F$ が抜けるが、原料ガスとして $C$ と $F$ とが二重結合あるいは三重結合のガスを用いれば一次結合のガスに比べて $F$ の抜けが少ない。 $F$ の抜けが多いと比誘電率が上がるし、 $CF$ 膜自体の収縮による膜剥離が起こり、更にはガスとして抜けることから $CF$ 膜と $W$ 膜との界面での剥離も起こりやすく、またアルミニウム配線のエッチング時に用いられる $Cl$ と $F$ との存在下でアルミニウムを腐食するおそれもある。従って熱的安定性が大きい方が望ましい。

#### （実験例）

ここで図1に示すプラズマ成膜装置を用い、 $C_4 H_8$  ガス、 $C_2 F_4$  ( $CF_2 = CF_2$ ) ガス及び $C_2 H_4$  ガスを原料ガスとして夫々 $70\text{ sccm}$ 、 $30\text{ sccm}$ 及び $15\text{ sccm}$ の流量で成膜室22内に供給し、その他のプロセス条件は先の実施の形態と同様として膜厚が $1\text{ }\mu\text{m}$ の $CF$ 膜を成膜した。これを実施例11とする。また $C_4 F_8$  ガス及び $C_2 H_4$  ガスとして夫々 $70\text{ sccm}$ 及び $40\text{ sccm}$ の流量で供給した以外は実施例11と同様にして $CF$ 膜を成膜した。これを比較例11とする。

これらのCF膜について、各温度におけるF、CF、CF<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>の放出量を質量分析計で測定したところ図6(a)、(b)に示す結果が得られた。また比誘電率及び成膜速度は下記の結果であった。

	比誘電率	成膜速度 (オンゲストローム/min)
実施例11	2.0	2650
比較例11	2.75	2300

この結果から分かるように原料ガス以外の条件を同じにした場合には実施例11の方がF、CF、CF<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>の放出量が少なく、熱的安定性が大きいことが分かる。このようにFの抜けが少ないのはC-C結合が三次元網状的に形成され、つまりC-Cのネットワーク構造が形成され、C-F結合が解離してもFが外に抜けにくいのではないかと推測される。そして二重結合や三重結合のC-F系ガスを用いた場合には、原料ガス自体の重合反応により、ネットワーク構造が形成される、C-F結合のFの解離を必要としない反応機構であるためC-F結合を持ったままのC-C結合が多くなるものと考えられる。

一方比較例の原料ガスにおいてはC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスの比率を大きくすることによりC-C結合を多くすることができ、この場合にはFの比率が低くなってしまい比誘電率が上がってしまう。

そしてまた本発明では、原料ガスであるCF系のガスとして、一つのCに4個のCF基が結合している分子構造のガス例えばC(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>やC(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>などを単独あるいは既に述べたC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガスやC<sub>2</sub>F<sub>2</sub>ガスなどと混合して用いてもよい。このようにすればC-Cネットワーク構造が作られやすく熱的安定性が大きい。

その理由については、図7(a)に示すようにC(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>の場合、C-F結合が切れてそこにCまたはFが結合することになると考えられるが、Cが結合すると、当該Cは点線で囲む4つのC-C結合を有しているため、C-C結合の

数が多くなり、しかも各Cに対してC-C結合の連鎖が4方向に広がっていく格好になるため、C-C結合による強固なネットワーク構造が形成される。またC-C結合が4個に対してFの数が12個であるため、全体としてFの数が多く、低い比誘電率を確保することができる。

これに対して $C_4F_8$ のように環状構造の場合図7(b)に示すようにある程度強固なネットワーク構造をとることはできるが、C-C結合が4個に対してFの数が8個と少ないため比誘電率が高くなってしまう。また図7(c)に示すように $C_4F_{10}$ のように単純な一次結合の場合、C-F結合が切れたときに必ずCが結合するわけではなくFも結合することから、結果的に三次元方向にC-C結合が連鎖して広がっていきにくく、それ程強固なネットワーク構造をとることができないと考えられる。

#### (実験例)

ここで図1に示すプラズマ成膜装置を用い、 $C_4F_8$ ガス、 $(CF_3)_4C$ ガス及び $C_2H_2$ ガスを夫々60sccm、40sccm及び20sccmの流量で供給すると共に圧力を0.18Paとし、その他のプロセス条件は先の実施例11と同様にして膜厚が1 $\mu$ mのCF膜を成膜した。これを実施例21とする。

また $C_4F_8$ ガス及び $C_2H_4$ ガスを夫々100sccm及び20sccmの流量で供給した以外は同様にしてCF膜を成膜した。これを比較例21とする。

実施例21及び比較例21のCF膜について先の実施例11等と同様に質量分析計で測定を行ったところ図8(a)(b)に示す結果が得られた。また実施例21及び比較例21について比誘電率を調べたところ比誘電率は夫々2.1及び2.7であった。この結果から分かるように実施例21の方が比較例21に比べて比誘電率が低く、また熱的安定性が大きい。

更に本発明において、好ましい原料ガスとしてはCHF系のガスを挙げることができる。CHF系ガスとしては $CH_3(CH_2)_3CH_2F$ 、 $CH_3(CH_2)$

$\text{C}_4\text{H}_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CHCH}_3\text{F}_2$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{F}$  及び  $\text{CH}_2\text{F}_2$  などを挙げることができる。この場合次のような利点がある。先ず  $\text{CF}$  系ガスと  $\text{CH}$  系ガスとの混合ガスに比べて成膜速度が早い。例えば  $\text{C}_4\text{F}_8$  と  $\text{C}_2\text{H}_4$  ガスとの混合ガスにおいては図9に示すように  $\text{C}_4\text{F}_8$  の  $\text{F}$  と  $\text{C}_2\text{H}_4$  の  $\text{H}$  とが結合して  $\text{HF}$  となって飛び、 $\text{C}-\text{C}$  結合が形成されるか、または一方の  $\text{C}_4\text{F}_8$  の  $\text{F}$  と他方の  $\text{C}_4\text{F}_8$  の  $\text{F}$  とが結合して  $\text{F}_2$  となって飛び、 $\text{C}-\text{C}$  結合が形成されると考えられる。

$\text{F}-\text{F}$  結合になるよりは  $\text{H}-\text{F}$  結合になる方が小さなエネルギーで済むが、 $\text{C}_4\text{F}_8$  の分子の隣りに  $\text{C}_2\text{H}_4$  の分子がくる確率は、実際には流量比等に応じた確率であるが、単純に考えれば50%である。これに対して  $\text{CHF}$  系のガスであれば図7に示すようにどの分子も  $\text{F}$  と  $\text{H}$  とを備えているので一の分子の  $\text{F}$  と他の分子の  $\text{H}$  とが結合しやすく  $\text{C}-\text{C}$  結合が形成されやすいと推測される。このことはガスに与えられるエネルギーが同じであれば成膜速度が早いことを意味している。 $\text{CHF}$  系のガスを用いる場合比誘電率をできるだけ低く抑えるために、 $\text{C}$  の数に比べて  $\text{F}$  の数が多いガス例えば  $\text{CHF}_3$  ガスなどを用いることが好ましい。また  $\text{CHF}$  系のガスと  $\text{CH}$  系のガスとに加えて  $\text{CF}$  系のガスを添加してもよい。

#### (実験例)

ここで図1に示すプラズマ成膜装置を用い、 $\text{CHF}_3$  ガス及び  $\text{C}_2\text{H}_4$  ガスを夫々60 sccm及び30 sccmの流量で供給し、その他のプロセス条件は先の実施例11と同様にして膜厚が2.0  $\mu\text{m}$  の  $\text{CF}$  膜を成膜した。これを実施例31とする。この実施例31について先の実施例11等と同様に質量分析計で測定を行ったところ図10に示す結果が得られた。図10の結果と先の図6(b)に示す比較例11とを比べて分かるように  $\text{CHF}$  系のガスを用いた方が熱的安定性に優れている。更に実施例31及び比較例21における成膜速度と既述のダイナミック硬度の測定結果を下記に示す。ただしウエハに高周波バイアスを印加し

なかった場合の硬度についても参考に記載しておく。

	成膜速度 (オングストローム/min)	硬 度
実施例 3 1	4 3 0 0	2 0 0 . 6
実施例 3 1 (バイアスなし)	6 8 0 0	8 0 . 8
比較例 1 1	2 3 0 0	1 0 6 . 6
比較例 1 1 (バイアスなし)	3 1 0 0	5 6 . 5

この結果から分かるようにCHF系のガスを用いれば、成膜速度が早く、スループットが向上すると共に硬度の大きなCF膜が得られる。

以上においてCF膜の膜質とウェハの載置台表面温度との関係を調べるために、既述の実施の形態のプロセス条件 ( $C_n F_m$  ガス +  $C_k H_s$  ガスの説明に用いた条件) において載置台表面温度を350℃及び220℃に夫々設定し、成膜されたCF膜について既述の質量分析を行ったところ図11(a)、(b)に示す結果が得られた。この理由については、ウェハ表面における熱エネルギーが高温になる程大きくなり、このため活性種のエネルギーが大きくなってC-C結合が多くなると共にFの離脱が進むものと考えられる。また配線が形成された半導体デバイスについては高温にするといっても450℃程度が限界であるため、 $C_4 F_8$  ガスと $C_2 H_4$  ガスとの組み合わせは、350℃程度のプロセス温度で熱的安定性が大きくなるので有効な組み合わせである。

ここで図1の装置を用いて真空容器2内の圧力とCF膜の膜質、密着性及び成膜速度との関係を調べたところ図12及び図13の結果が得られた。図12は載置台3へ印加されるバイアス電力と成膜速度との関係を圧力毎に求めた結果である。プロセス条件については、マイクロ波のパワーを2.7kw、 $C_4 F_8$  ガス、 $C_2 H_4$  ガス及びArガスの流量を夫々60sccm、30sccm及び150sccmとし、載置台の表面温度を200℃とした。磁場などの他の条件は先の実施の形態で述べた条件と同様である。



図12の結果から分かるように圧力が高くなる程、またバイアス電力が大きくなる程成膜速度が遅くなっている。これは圧力が高くなるとイオンの平均自由行程が短くなり、イオンと分子の衝突エネルギーが小さくなるので活性種が膜内に取り込まれる速度が遅くなると考えられる。またバイアス電力を大きくすると、イオンによるエッチング効果が大きくなり成膜速度が遅くなると考えられる。

本発明者は圧力を低くするとイオンの平均自由行程が長くなり、活性種が膜内に取り込まれる速度が早くなって、緻密な膜ができるのではないかと推測を基にCF膜とその下地膜この例ではシリコン基板との密着性を膜応力（ストレス）という点から調べた。

図13は、図12のデータをとったときのプロセス条件の中でバイアス電力を0Wとし、シリコン基板上に得られたCF膜についてストレスの大きさと膜剥れの有無を調べた結果である。ただし圧力を1.2Pa、1.5Paに設定してプロセスを行った場合についても併せて示してある。ストレスの計算は次式により行った。

$$S = E (D)^2 / 6 (1 - V) R T$$

ただしS：ストレス、E：シリコン基板のヤング率、V：シリコン基板のポアソン比、D：シリコン基板の厚さ、R：ウェハ全体の湾曲半径、T：CF膜の膜厚（TはDよりも十分に小さいものとする）

ストレスにおける圧縮、引張りとは、CF膜から見てシリコン基板がどのような力をかけているかの区別であり、このようなストレスが作用するのは、ウェハが室温に戻るときに材料によって収縮に差が生じるからである。そして図14に示すようにCF膜が緻密になろうとする場合には後から順次Cが膜内に潜り込んでくるのでCF膜自体が広がろうとし、シリコン基板はその伸びを抑えようとするのでCF膜がシリコン基板から圧縮をかけることになる。

これに対してCF膜の緻密性が悪い場合にはCF膜自体が縮まろうとするので、

CF膜がシリコン基板から引張られることになるが、引張りのストレスがかかる  
と膜が剥がれやすくなる。膜剥がれの有無を調べる方法は、粘着テープをCF膜  
の表面に貼り付け、このテープを剥がすときにCF膜がシリコン基板から剥がれ  
るか否かを見ることによって行った。

なお従来の $\text{SiO}_2$ 膜も同様の傾向にあるが、 $\text{SiO}_2$ の場合にはシリコンと  
熱膨張係数の差が大きいので、膜の緻密性の影響以前に、大きな圧縮応力が作用  
しているので両者の密着性が高い。

図13の結果から膜剥がれを防止するためには圧力を1Pa以下にすることが  
好ましい。また埋め込み時にイオンによる凹部の肩部分のエッチング特性を確保  
して良好な埋め込みを行うためにはバイアス電力は少なくとも500W程度は必  
要と考えられるが、このとき成膜速度として4000オングストローム/min  
以上を確保しようとする図12のグラフから圧力は1Pa以下であることが好  
ましい。この成膜速度の大きさは、1 $\mu\text{m}$ のCF膜の成膜するにあたって、クリ  
ーニング工程も考慮して、1時間当たり10~11枚の処理をしようとする場合に  
逆算して求めたものである。

また図12のデータをとったときのプロセス条件においてバイアス電力を15  
00Wとし、0.2Pa及び1Paにおいて夫々埋め込み可能なアスペクト比  
(凹部の深さ/幅)を調べたところ夫々2及び0.8であった。従って圧力が低  
い方が埋め込み特性が良いといえる。更にまた圧力が低い方が、分子とイオンの  
衝突エネルギーが大きいので、活性種のエネルギーが大きくなり、C-C結合が  
多くなると共に膜中のFを叩き出し、C-C結合を多くして熱的安定性が大きく  
なると推測される。

次いでマイクロ波電力の大きさとCF膜と密着性との関係について調べるため  
に、マイクロ波電力を1000W、1500W、2000W、2500W、27  
00W、3000W、3500Wに夫々設定して厚さ10000オングストロー

ムのCF膜を8インチウエハ上に成膜し、既述したセバスチャン法によって密着性を測定したところ図15に示す結果が得られた。マイクロ波電力以外のプロセス条件は、同様の条件とし、 $C_4F_8$ ガス、 $C_2H_4$ ガス及びArガスを夫々60 sccm、30 sccm及び150 sccmの流量で供給し、圧力を0.2 Pa、載置台表面温度を320°C、載置台3のバイアス電力を1500 Wに夫々設定した。その他の条件は既述の実施の形態の場合と同じである。

図15の結果から分かるようにマイクロ波電力を大きくするにつれてCF膜の密着性が向上し、既述のようにデバイスに組み込むための実用性からすると密着性は200 kg/cm<sup>2</sup>以上であることが好ましいことから、密着性という点からだけするとマイクロ波電力は1000 W以上であることが必要である。一方各マイクロ波電力毎に、得られたCF膜の面内の膜厚が均一性を調べたところ図16に示す結果となり、実用上膜厚均一性は20%以下であることが好ましいことから、密着性のデータと合わせるとマイクロ波電力は2000 W以上であることが望ましい。この例では真空容器2内の容積が0.2 m<sup>3</sup>であることから、真空容器2の単位容積当りに必要なマイクロ波電力は10000 W/m<sup>3</sup>以上である。マイクロ波電力が2000 W以上の条件で成膜されたCF膜の硬さについても調べたところ十分に硬度が得られていた。マイクロ波電力を大きくすると密着性が向上するのは、成膜ガスの活性種のエネルギーが大きく、C-C結合の数が多くなるのではないかと推測される。また膜厚均一性が向上するのはプラズマ密度の均一性が向上するからであると考えられる。

更にまたマイクロ波電力を2700 Wに設定し、載置台のバイアス電力を変えてCF膜の密着性及び面内膜厚の均一性に対するバイアス電力の依存性を調べたところ図17及び図18に示す結果が得られた。他のプロセス条件は図15に示すデータを測定したときと同一条件である。この結果からバイアス電力の大きさは1000 W以上であることが好ましい。この例では載置台3の上面の面積は3.

$1.4 \times 10^{-2} \text{ m}^2$  であることから、単位面積当りの好ましい電力は  $3.14 \text{ W/m}^2$  以上である。なおこのような条件におけるCF膜の比誘電率は3.0以下と十分低いものであった。

図19は埋め込み特性に対するバイアス電力の依存性を調べたものであり、プロセス条件は図17、図18のデータをとったときと同じである。図19中○は良好な埋め込みができたことを示し、×印はボイドが発生したことを示す。埋め込みに使用したアルミニウム配線間の幅は  $0.4 \mu\text{m}$  である。この結果からバイアス電力を大きくすると埋め込み特性が良くなることが分かる。その理由は、イオンによる凹部の肩部のスパッタエッチング効果が大きくなるためであると考えられる。

次いで本発明の他の実施の形態について説明する。この実施の形態では原料ガスに  $\text{O}_2$  ガスを添加することにより埋め込み特性を良くしようとするものである。一般に配線間に絶縁膜を埋め込む場合、埋め込み途中で凹部の両肩の部分が膨らんできて間口が塞がってしまうため、載置台にバイアス電力を印加してArイオンをウェハ上に垂直に引き込み、間口を削りながら成膜を行っているが、アスペクト比が4を越えるとArスパッタの効果があまり発揮されなくなり、ボイド（空隙）が形成されやすくなる。

そこで本発明者は、CF膜が  $\text{O}_2$  と化学反応を起こして  $\text{CO}_2$  となって除去されていく（化学的エッチングされていく）ことに着目し、図1に示す成膜ガス供給部30から成膜ガス例えば  $\text{C}_4\text{F}_8$  ガス及び  $\text{C}_2\text{H}_4$  ガスに加えて  $\text{O}_2$  ガスを供給することにより高アスペクト比における埋め込みを向上させることを考えた。

図20は  $\text{O}_2$  ガスを連続的に添加した場合のアルミニウム配線間の埋め込みを行う様子を示す図である。 $\text{O}_2$  ガスは活性化されてCF膜のCと反応して  $\text{CO}_2$  となりCF膜を化学的にエッチングすると考えられるので、このエッチングと成膜とが同時に進行する。この化学的エッチングは後述の埋め込み特性の実験例か

らも分かるようにArスパッタの作用よりも大きく、つまりCF膜に対しては $O_2$ によるエッチング速度がArイオンによるエッチング速度よりも大きいと考えられる。ただしこの発明では従来のArイオンによるスパッタエッチング効果と併用してもよい。

Arガスをプラズマガスとして用いた場合、成膜ガス供給部から供給された $O_2$ ガスはプラズマのエネルギーにより、更に電子サイクロトロン共鳴により活性化されてイオンになり、このため載置台のバイアス電力によりウエハに対して高い垂直性で衝突する。この結果図20に示すように特に肩部（間口の部分）のエッチング速度が大きいため、十分に間口を広げながら埋め込みが行われるため、アスペクト比が高い凹部に対しても埋め込みを行うことができる。これに対してArイオンのみのスパッタエッチングではエッチング速度が小さいため、アスペクト比が大きい凹部を埋め込む場合には、埋め込みに対して間口のエッチングが追いつかなくなりボイドが形成されやすくなってしまう。

$O_2$ ガスの効果を確認するために、図1に示す装置を用い、 $C_4F_8$ ガス、 $C_2H_4$ ガス及び $O_2$ ガスを成膜ガス供給部から夫々60 sccm、30 sccm及び20 sccmの流量で供給した場合と、 $O_2$ ガスを添加しなかった場合とにおいて、アルミニウム配線間が0.2  $\mu m$ である凹部の埋め込み試験を行ったところ、 $O_2$ ガスを添加しなかった場合にはアスペクト比が4を越えるとボイドの発生が見られたが、 $O_2$ ガスを添加した場合にはアスペクト比が5であってもボイドの発生がなく、良好な埋め込みを行うことができた。

ただしこの実験において、マイクロ波電力を2700W、載置台のバイアス電力を1500W、圧力を0.2 Pa、載置台の表面温度を350°Cに夫々設定しており、その他の条件は既述の実施の形態の条件と同様である。

また上述のように $O_2$ ガスによる化学的エッチングを利用して埋め込みを行う手法としては、はじめは $O_2$ ガスを供給せずに成膜ガスである $C_4F_8$ ガス及び

$C_2H_4$  ガスによる成膜を行い、途中で成膜ガスの供給から  $O_2$  ガスの供給に切り替えてエッチングを行い、その後再び  $O_2$  ガスの供給から成膜ガスの供給に切り替えるようにしてもよい。

図21はこのような方法によりプロセスが行われる様子を示す図であり、図21(a)は例えばリン、ボロンドープ  $SiO_2$  膜の上にアルミニウム配線4が形成された状態を示している。この表面に対して  $C_4F_8$  ガス及び  $C_2H_4$  ガスにより成膜を行うと図21(b)に示すように配線4間がCF膜42により埋め込まれるが、アスペクト比が大きいとボイド41が形成される。

続いて  $O_2$  ガスによりCF膜42をエッチングすると、図21(c)に示すように配線4の側壁にCF膜42が残存し、間口側が広く、奥の方が狭い凹部43が形成された格好になる。その後再び  $O_2$  ガスから成膜ガスに切り替えて成膜を行うと、図21(d)に示すようにボイドのない良好な埋め込みが行われる。

成膜ガスから  $O_2$  ガスに切り替えるタイミングは、この例に限らず、例えば上記の図20に示すように間口が塞がりかけたときであってもよいし、その他のタイミングでもよい。また成膜ガスと  $O_2$  ガスとの切り替えは、上述のように1回に限らず一工程の中で2度以上行ってもよい。更に  $O_2$  ガスを供給するときに同時に成膜ガスを供給するようにしてもよい。

このような方法の効果を確認するために図1に示す装置を用い、 $C_4F_8$  ガス、 $C_2H_4$  ガス夫々60 s c c m及び30 s c c mの流量で60秒間供給し、次いで  $O_2$  ガス50 s c c mに切り替えて60秒間エッチングを行い、更に  $C_4F_8$  ガス及び  $C_2H_4$  ガスに切り替えて120秒間成膜を行ったところ、配線間距離0.2  $\mu m$ アスペクト比が4であるアルミニウム配線間の凹部に良好な埋め込みを行うことができた。

ただしこの実験において、マイクロ波電力を2700W、載置台のバイアス電力を1500W、圧力を0.2 Pa、載置台の表面温度を350℃に夫々設定し

ており、その他の条件は既述の実施の形態の条件と同様である。

次に本発明の他の実施の形態について説明する。この実施の形態はプラズマを発生させるための電気エネルギーを、あるデューティ比をもってパルス状に印加する方法である。ECRプラズマ装置を例にとって説明すると、装置構成については図22に示すようにマイクロ波発振部としてパルスマイクロ波電源51を用いると共に載置台3へのバイアス電源としてパルス高周波電源52を用い、これら電源51、52の同期をとる同期回路53を設けている。ここでパルスマイクロ波電源51とは、例えば2.45GHzのマイクロ波を出力する高周波電源を備え、ここからのマイクロ波を、同期回路53から出力される例えば10Hz～10kHzのパルスによりオン、オフして出力するものであり、いわばマイクロ波をパルスにより変調している。またパルス高周波電源52とは例えば13.56MHzの高周波を出力する高周波電源を備え、ここからの高周波を、前記パルスによりオン、オフして出力するものである。図23に電源51、52の電力波形の一例を示す。図中模式的にパルス波形を描いてあるが、実際にはこのパルスがオンのときには2.45GHz（あるいは13.56MHz）の電力波形が含まれている。

このような方法による利点について説明する。従来のようにマイクロ波を連続発振させてプラズマを発生させると、発振の開始時には電子温度が急激に上昇する。そして電子が雪崩現象で次々に分子に衝突し、電子の温度が平均化して例えば12eVから4eVまで下がる。これに伴いプラズマ密度も例えば $10^{11}$ 個/cm<sup>3</sup>に飽和し、安定状態になる。この様子を図24に示す。

これに対してパルス発振は、オン、オフを繰り返すのでオンになる度に上記の連続発振の初期の過渡現象が起こり、従って電子温度が急激に上昇する状態が連続的に維持されることになる。この様子を図25に示す。パルス発振とすることにより電子温度が上昇し、成膜時に有効となるラジカル、特に高エネルギーのラ

ジカルの数が多くなり、この結果成膜速度が早くなる上、ラジカルが膜の奥まで押し込まれるので緻密な膜となる。

$C_4F_8$  ガス、 $C_2H_4$  ガス及びArガスを夫々60 sccm、30 sccm、及び150 sccmで供給し、電源51、52のパルス周波数を300 Hzとし、デューティ比を種々変えたときの成膜速度を調べたところ図26に示す結果が得られた。他のプロセス条件については、マイクロ波電力及びバイアス電力を夫々2700 W及び1500 W、圧力を0.2 Paとし、載置台の表面温度を320℃とし、その他の条件は既述の実施の形態と同様である。

パルスプラズマを利用してデューティ比を100%から40%まで下げるに従い、電子温度の高いプラズマを生成することが可能になり、結果として、成膜に寄与する活性種のエネルギーを高め、成膜速度が上昇する。

デューティ比を更に、40%以下に低下すると、成膜速度の低下現象が観察される。これは、パルス電力の印加と同時に、電子温度の高いプラズマが生成されるが、雪崩現象が十分に生じる前にパルス電力がオフになり、結果として、成膜に寄与する活性種の生成量が減少したためであると考えられる。従ってデューティ比を最適化することにより、成膜速度を向上することが可能である。

このようにパルスプラズマを利用する方法においては、バイアス電力の印加については従来のような高周波を印加するようにしてもよいし、CF膜以外の膜例えば $SiO_2$ 膜の成膜を行う場合に適用してもよい。以上において本発明はECRプラズマ処理装置以外のプラズマ処理装置、に適用してもよい。

以上のように本発明によれば、例えば層間絶縁膜に適した膜質の良いCF膜を成膜することができ、また早い成膜速度が得られる。



## 請 求 の 範 囲

1. 炭素及びフッ素の化合物ガスと炭化水素ガスとを含む成膜ガスをプラズマ化する工程と；そして

前記プラズマにより被処理体上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜する工程とを備えたプラズマ成膜方法。

2. 前記化合物ガスは、炭素とフッ素との二重結合または三重結合を含む請求項1のプラズマ成膜方法。

3. 前記化合物ガスは、4個のCF基が結合された炭素を含む請求項1のプラズマ成膜方法。

4. 前記化合物ガスはさらに水素を含む請求項1のプラズマ成膜方法。

5. 前記成膜工程はさらに、前記フッ素添加カーボン膜を、処理雰囲気中の圧力が1 Pa以下で前記被処理体であるシリコン基板上に成膜する工程を備える請求項1のプラズマ成膜方法。

6. プラズマ処理装置のプラズマ室内に、真空雰囲気内の単位体積（1立方メートル）当たり10 kW以上のマイクロ波を導入すると共に磁界を印加して電子サイクロトロン共鳴によりプラズマ生成用ガスをプラズマ化する工程と；

前記プラズマを前記プラズマ処理装置の成膜室内に導入し、炭素及びフッ素の化合物ガスあるいは炭素、フッ素及び水素の化合物ガスと、炭化水素ガスとを含む成膜ガスをプラズマ化する工程と；そして

前記プラズマ化された成膜ガスによりフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜する工程とを備えたプラズマ成膜方法。

7. 被処理体の載置台を備えた真空容器内で炭素及びフッ素の化合物ガスあるいは炭素、フッ素及び水素の化合物ガスと、炭化水素ガスとを含む成膜ガスをプラズマ化する工程と；そして

前記載置台に、該載置台の載置面の単位面積当たり  $3.14 \text{ W/cm}^2$  以上のバイアス電力を印加してプラズマ中のイオンを被処理体に引き込みながら前記プラズマにより被処理体上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜する工程を備えたプラズマ成膜方法。

8. 炭素及びフッ素の化合物ガスあるいは炭素、フッ素及び水素の化合物ガスと、酸素プラズマ生成用ガスとを含む処理ガスをプラズマ化する工程と；そして

前記プラズマにより被処理体上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜する工程とを備えたプラズマ成膜方法。

9. 炭素及びフッ素の化合物ガスあるいは炭素、フッ素及び水素の化合物ガスを含む成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより被処理体上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜する工程と；

前記成膜ガスから酸素プラズマ生成用ガスに切換えて酸素プラズマを生成し、この酸素プラズマにより前記絶縁膜の一部をエッチングする工程と；そして

酸素プラズマから前記成膜ガスに切換えてプラズマを生成し、このプラズマにより被処理体上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜する工程とを備えたプラズマ成膜方法。

10. 処理ガスに交流電力を与えてプラズマを生成する工程と；そして

前記交流電力を該交流電力の周波数よりも低い周波数のパルスによりオン、オフしながら、前記プラズマにより被処理体上に薄膜を成膜する工程とを備えたプラズマ成膜方法。

11. プラズマ生成用ガスをプラズマ化するためのプラズマ室と；

前記プラズマ室内にマイクロ波を発生させる第一の発生器と、

前記プラズマ室内に磁界を形成する形成器と；

前記プラズマ室内に前記プラズマ生成用ガスを供給する第一の供給部

と；

被処理体上に絶縁膜を成膜するための成膜室と；

前記成膜室内に炭素及びフッ素の化合物ガスあるいは炭素、フッ素及び水素の化合物ガスと、炭化水素ガスとを含む成膜ガスを供給する第二の供給部とを備え、

前記マイクロ波と前記磁界とによる電子サイクロトロン共鳴によりプラズマ化された前記生成用ガスが前記成膜室に導入されて、前記成膜ガスがプラズマ化され、該プラズマ化された成膜ガスによりフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜が成膜されるプラズマ処理装置。

12. 前記第一の発生器は真空雰囲気内の単位体積（1立方メートル）当たり10kw以上のマイクロ波を発生させる請求項11のプラズマ処理装置。

13. 前記被処理体を載置する載置台の載置面の単位面積当たり3.14W/cm<sup>2</sup>以上のバイアス電力を印加する手段をさらに備えた請求項11のプラズマ処理装置。

14. 前記マイクロ波の周波数より低い周波数のパルスが発生させ、該パルスにより前記マイクロ波をオンオフさせる第二の発生器をさらに備えた請求項11のプラズマ処理装置。



2/22

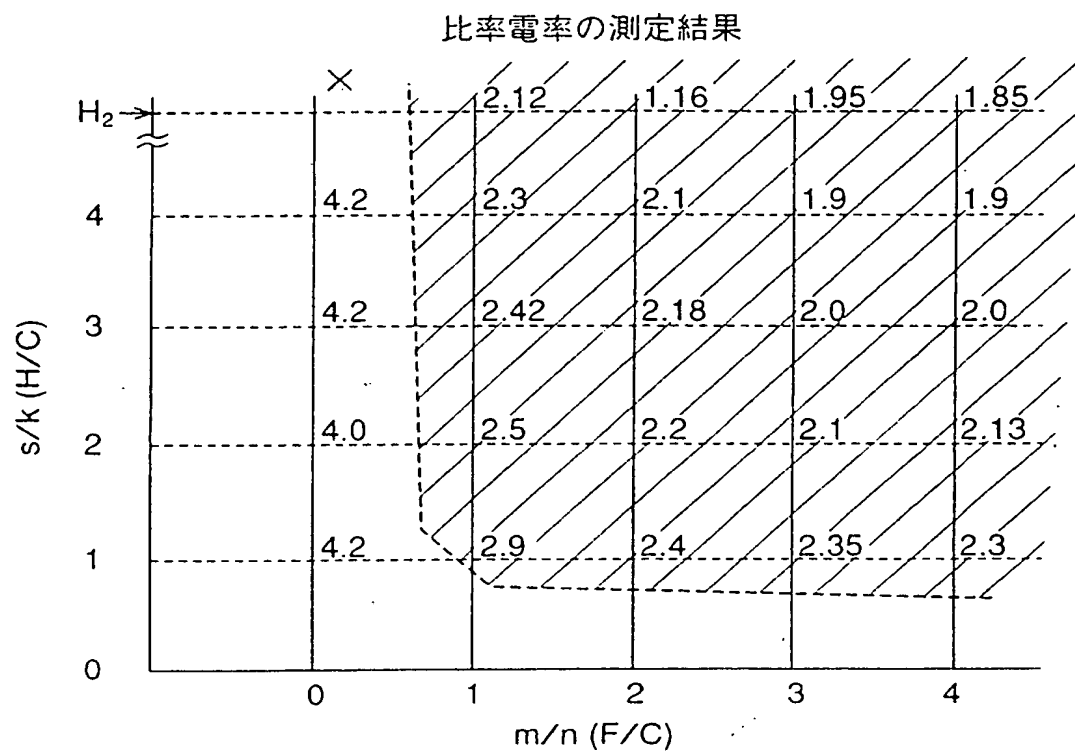


FIG.2

3/22

密着性の測定結果

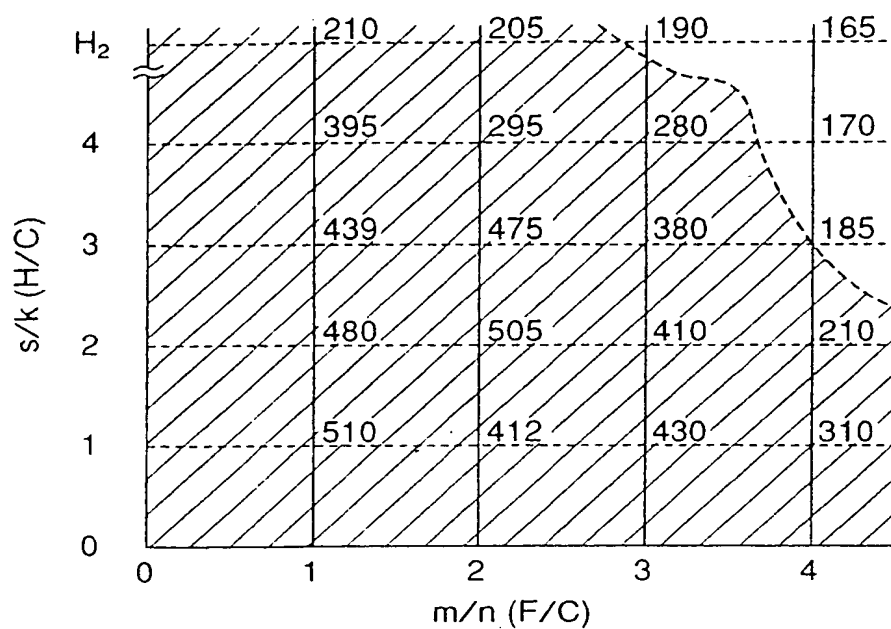


FIG.3

硬さの測定結果

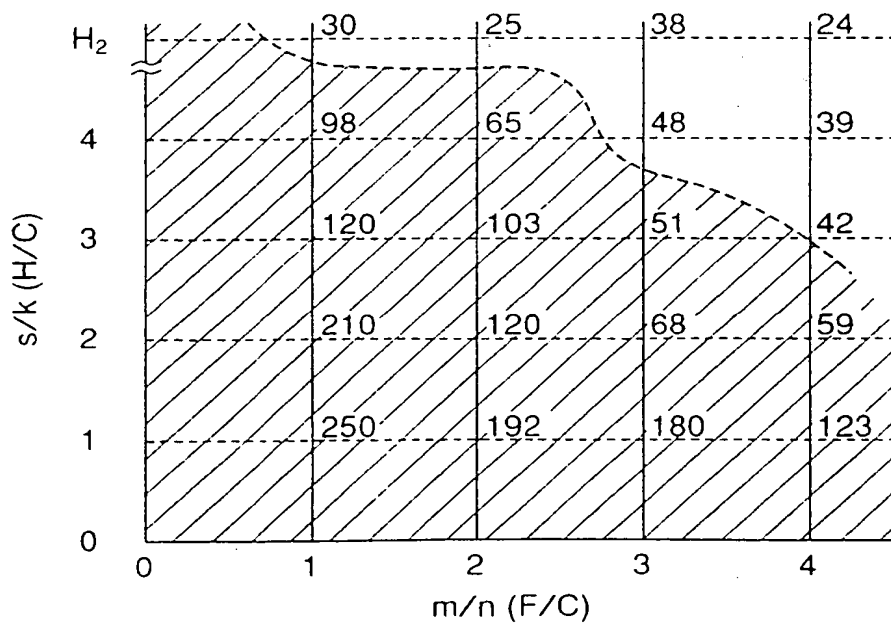


FIG.4

4/22

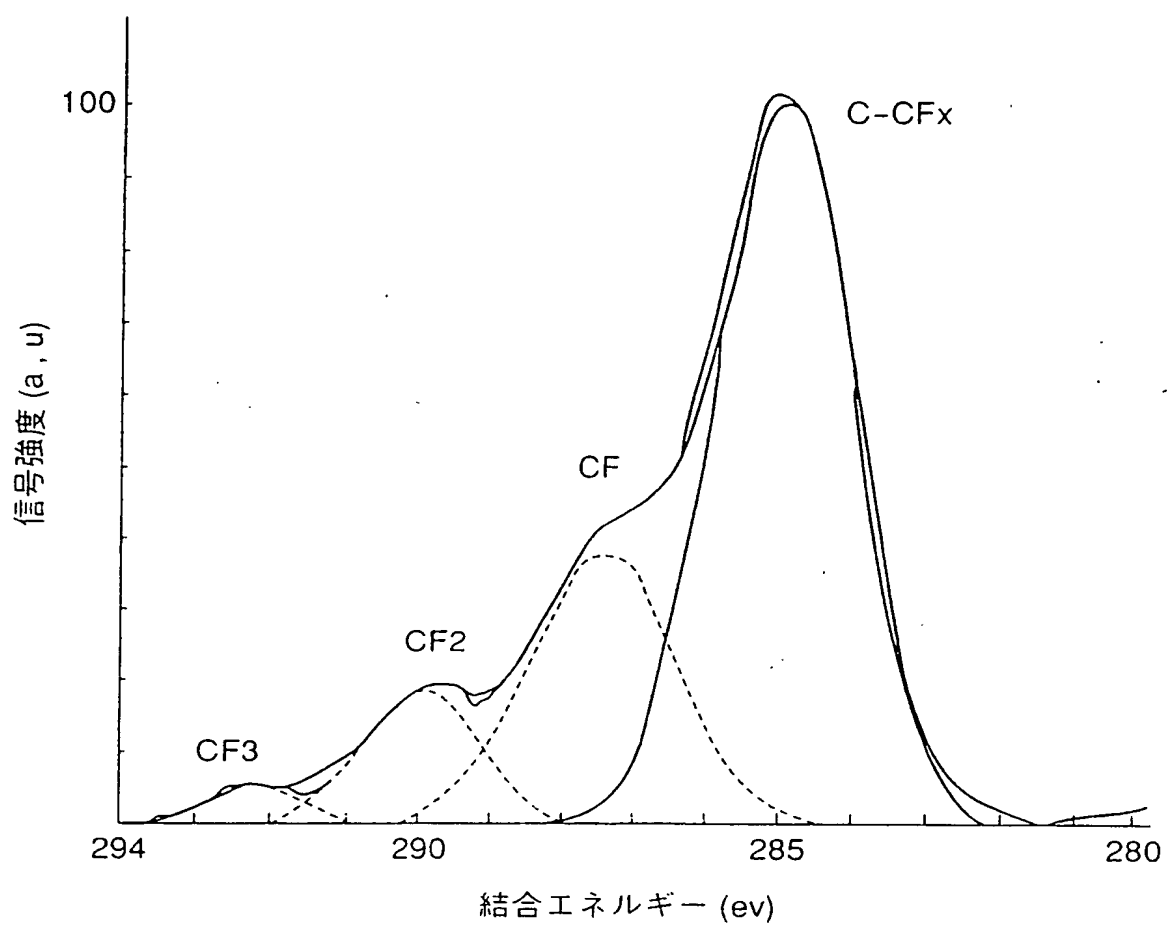


FIG.5

5/22

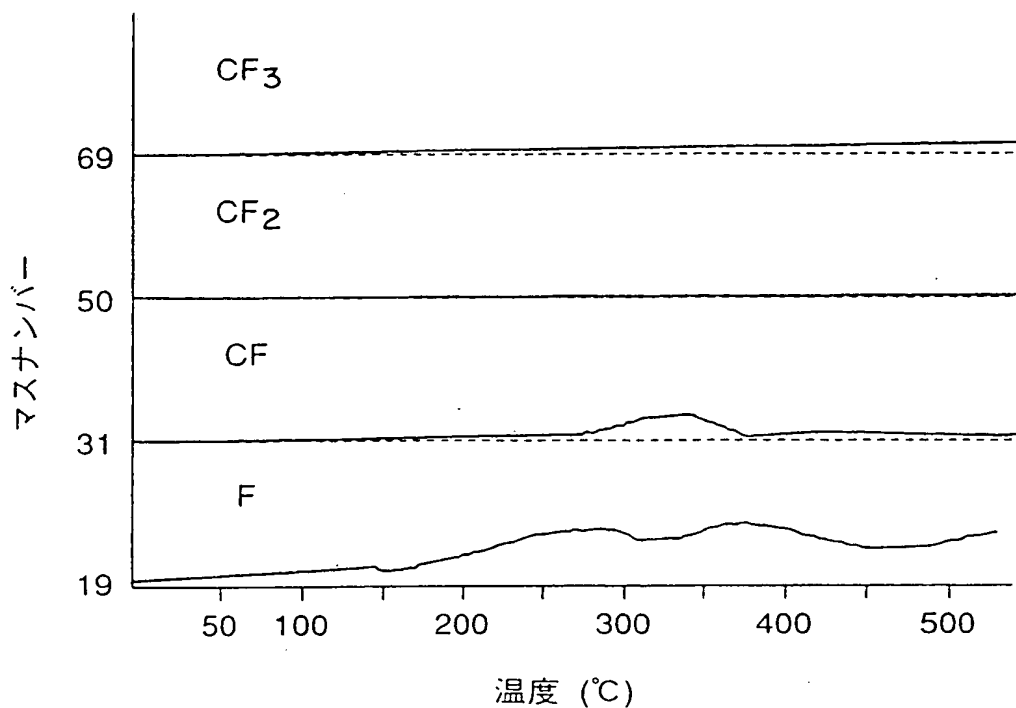


FIG.6 (a)

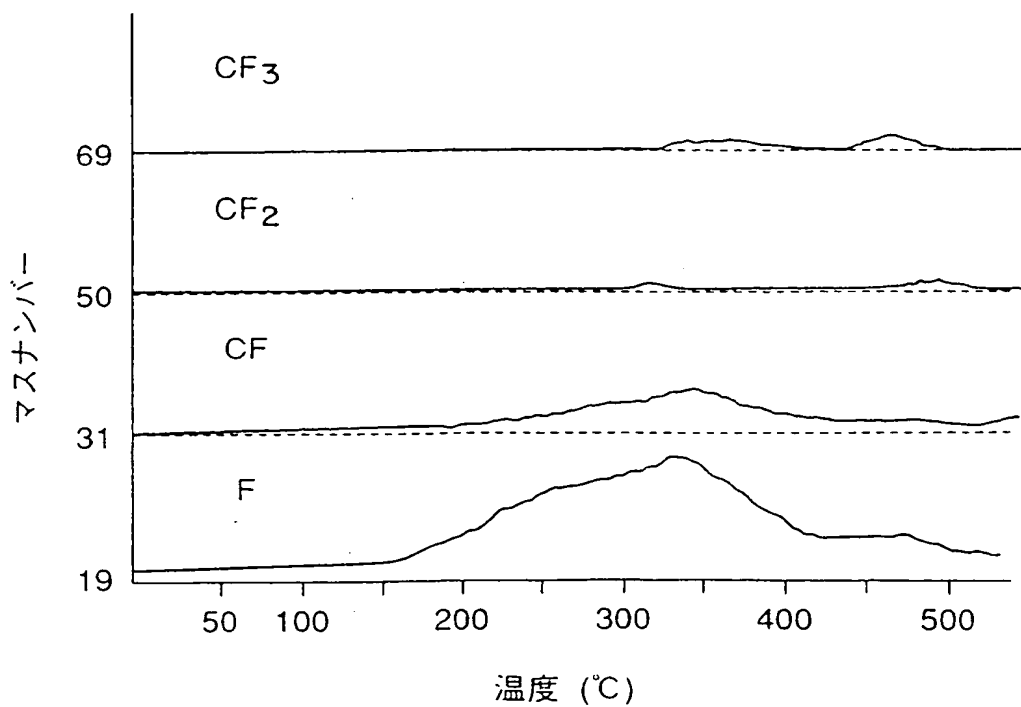


FIG.6 (b)



6/22

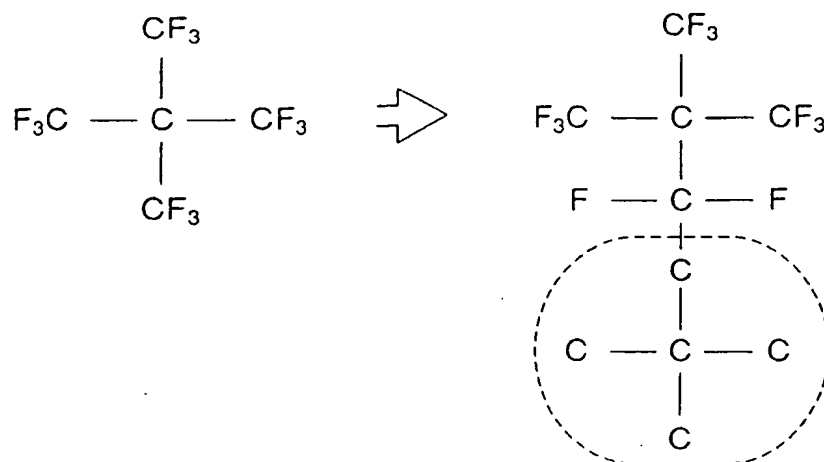


FIG.7 (a)

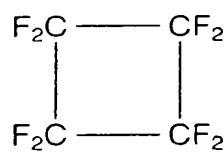


FIG.7 (b)

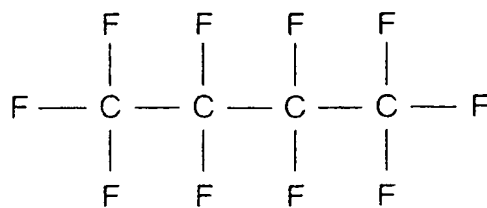


FIG.7 (c)

7/22

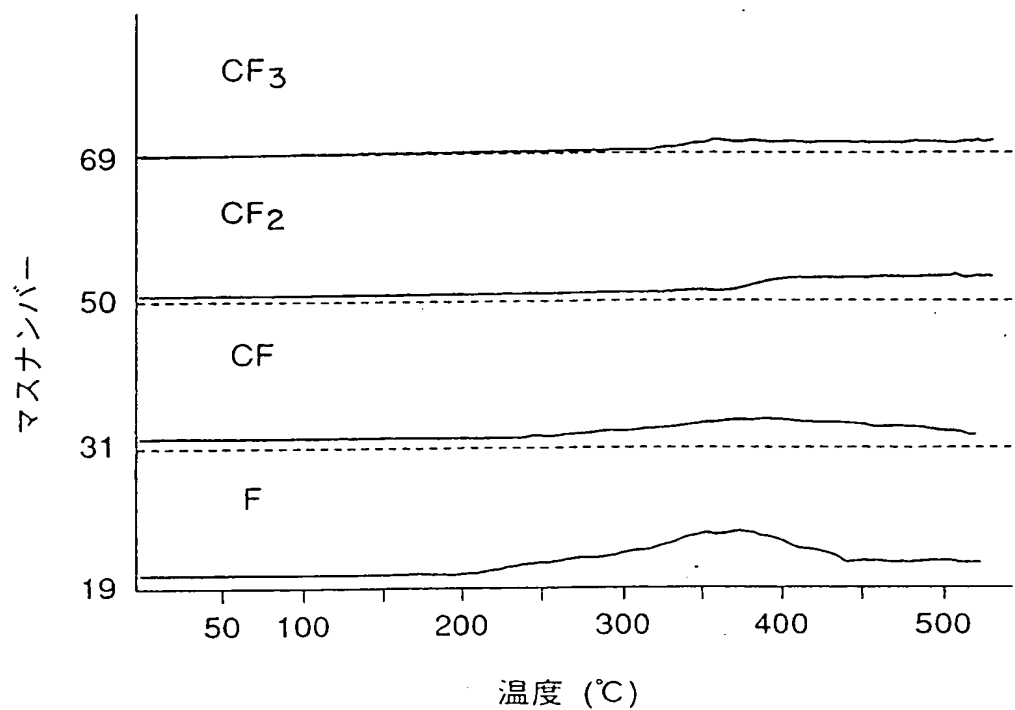


FIG.8 (a)

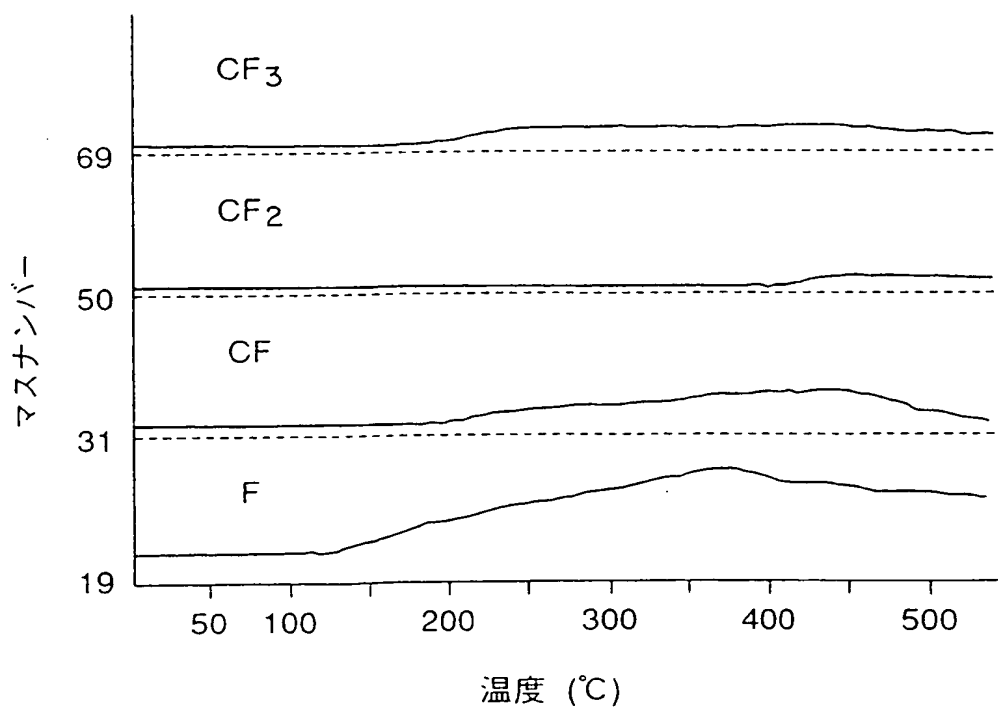


FIG.8 (b)

8/22

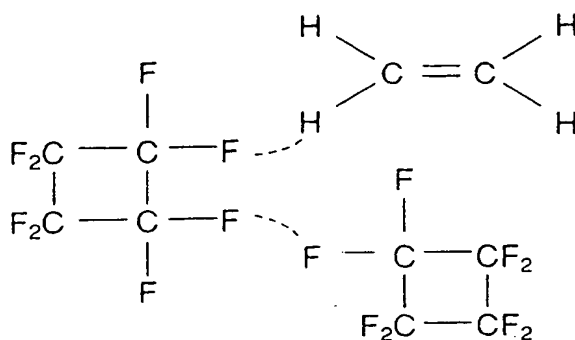


FIG.9

9/22

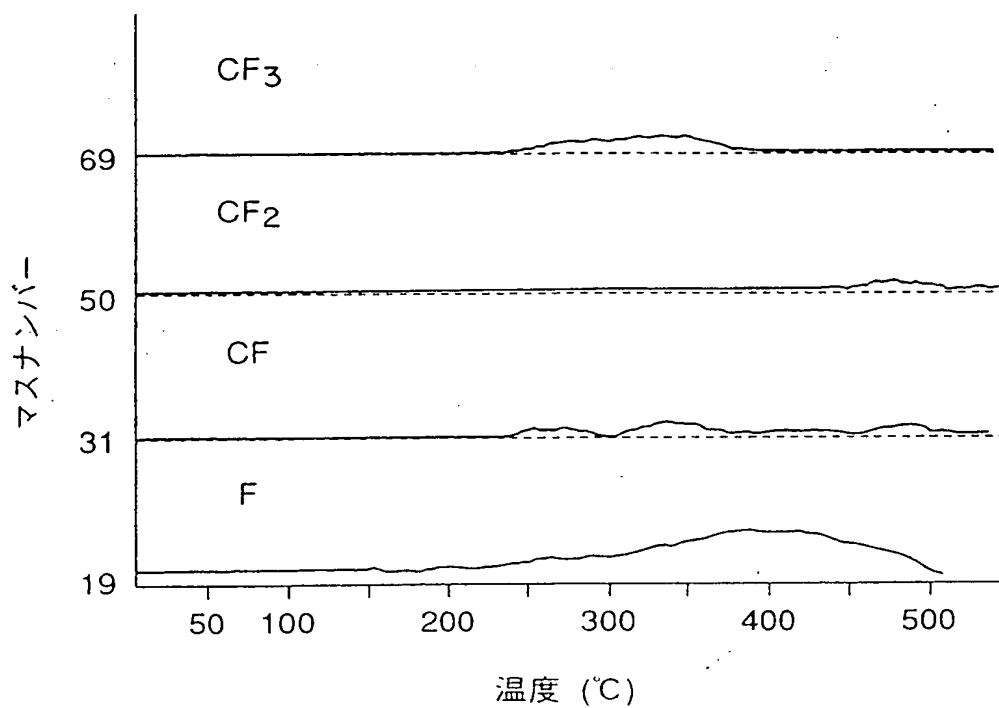


FIG.10

10/22

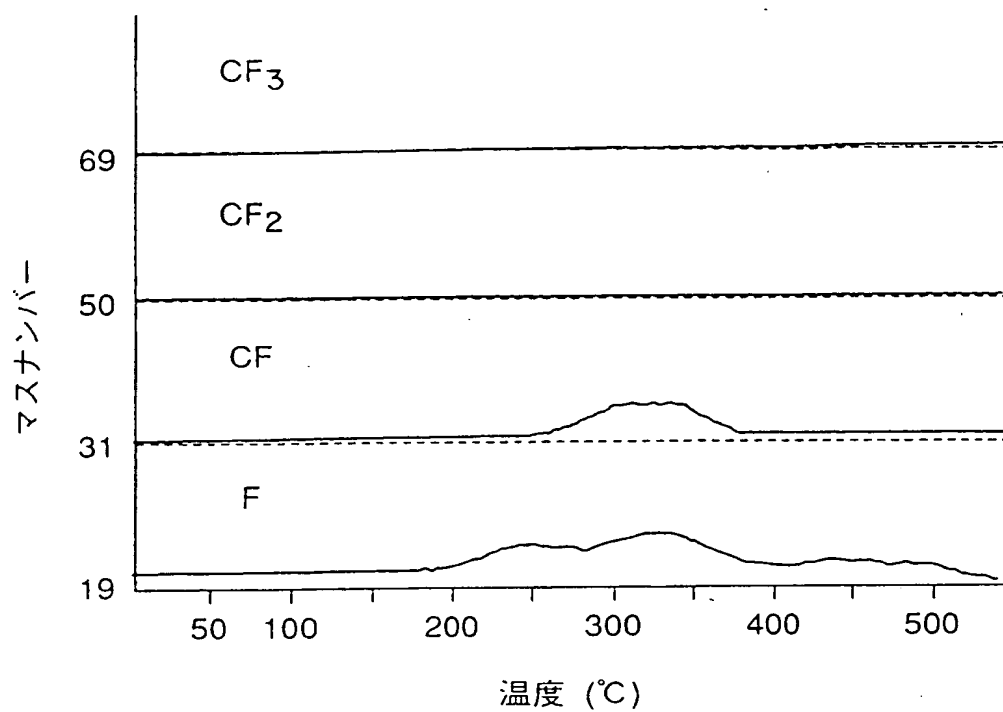


FIG.11 (a)

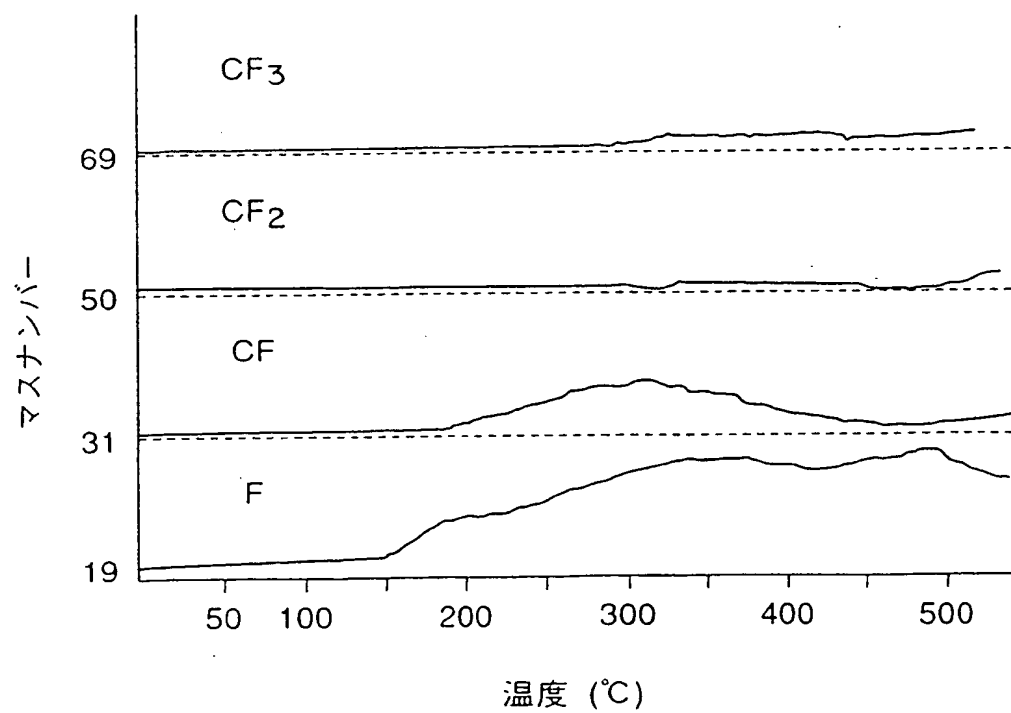


FIG.11 (b)

11/22

バイアス電力 (W)	成膜速度 ( $\text{\AA}/\text{min}$ )			
	0.2Pa	1Pa	2Pa	10Pa
0	5500	4500	4000	1000
500	5350	3500	2300	0 (300W)
1000	4500	2200	1500	—
1500	3300	1000	0	—

FIG.12 (a)

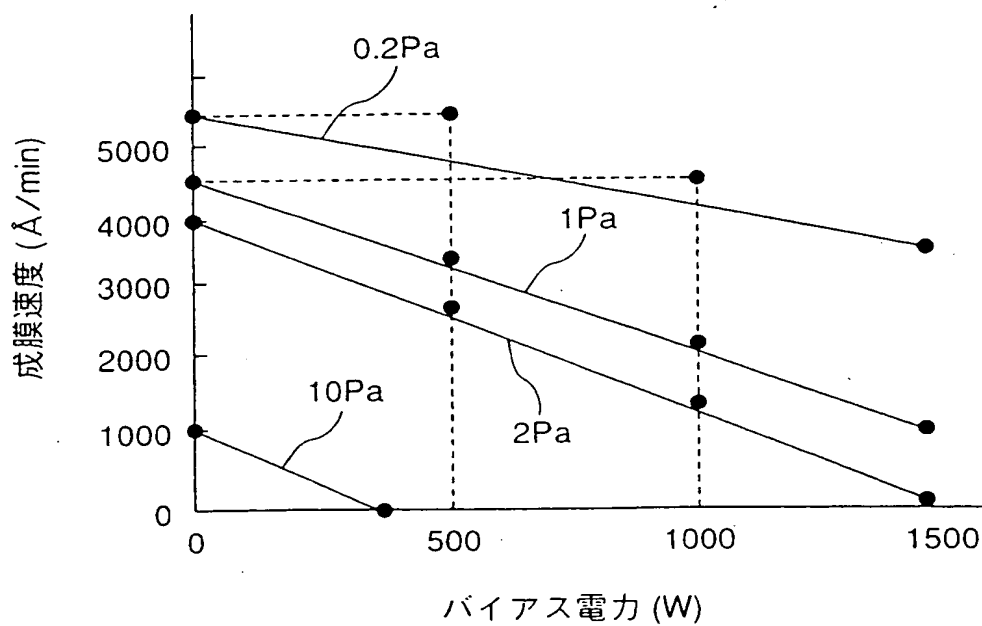


FIG.12 (b)

12/22

圧力 (Pa)	ストレス (dynes/cm <sup>2</sup> )	膜剥がれテスト
0.2	$-1.2 \times 10^8$ (圧縮)	剥がれなし
1.0	$-6.9 \times 10^7$ (圧縮)	剥がれなし
1.2	$1.1 \times 10^8$ (引張り)	剥がれあり
1.5	$1.9 \times 10^8$ (引張り)	剥がれあり
2	$3.0 \times 10^8$ (引張り)	剥がれあり
10	測定不能	成膜時に既に剥がれている

FIG.13

13/22

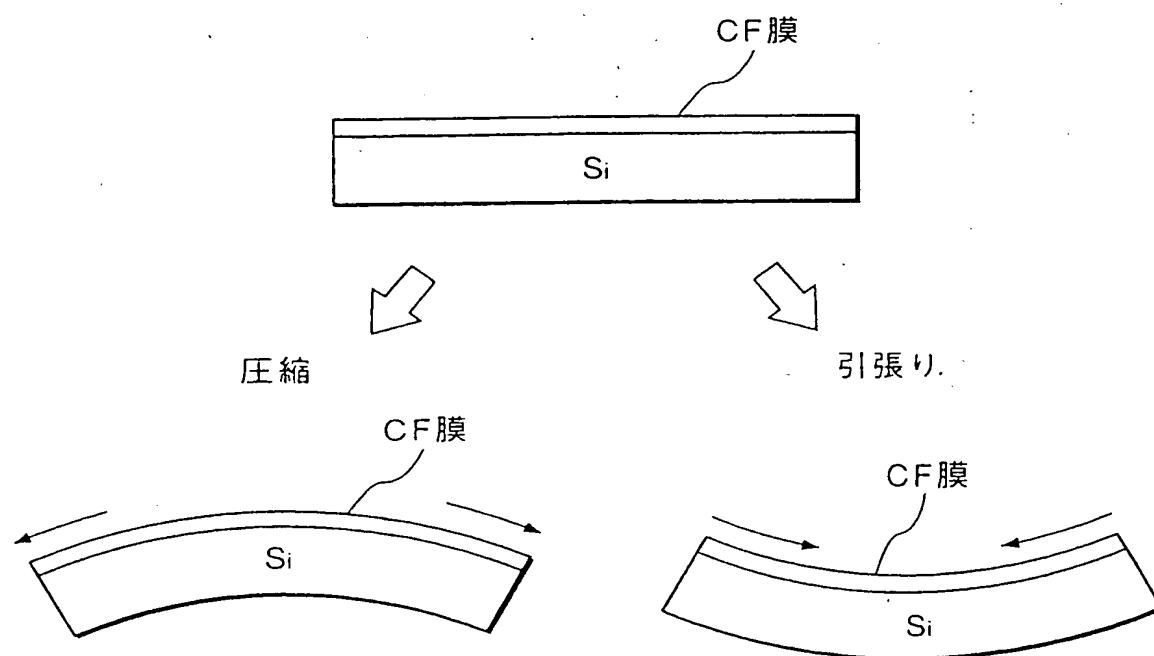


FIG.14



14/22

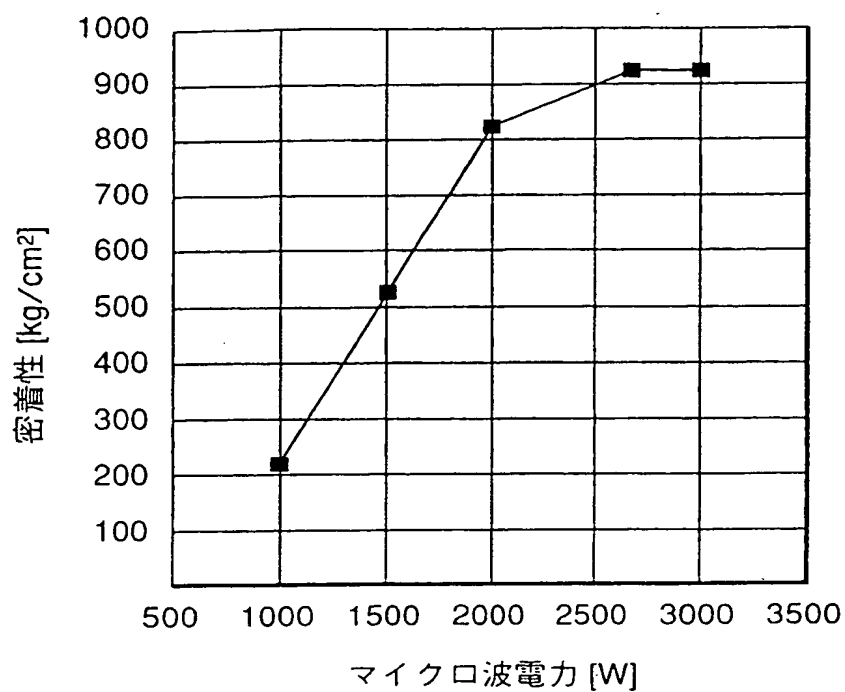


FIG.15

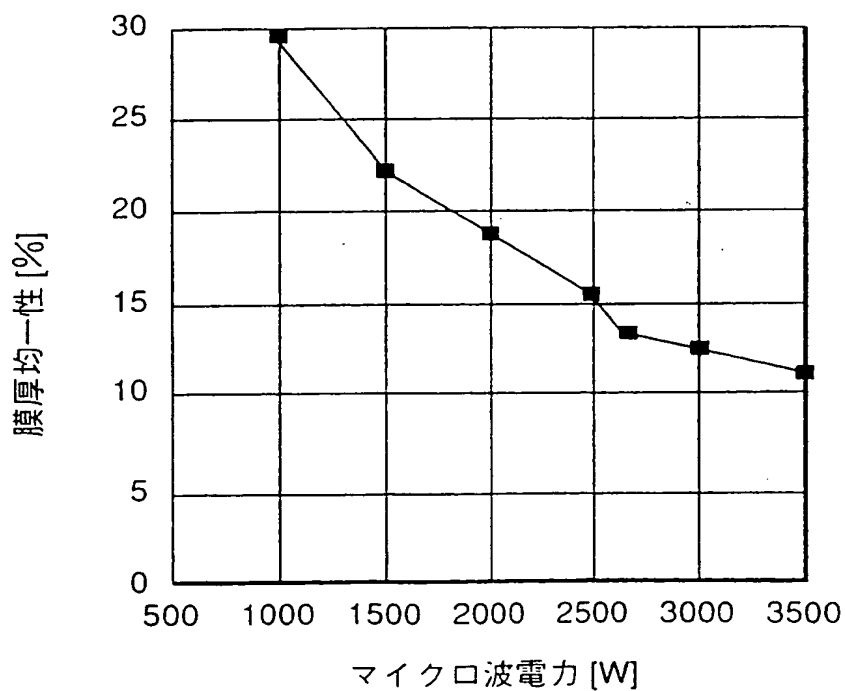


FIG.16

15/22

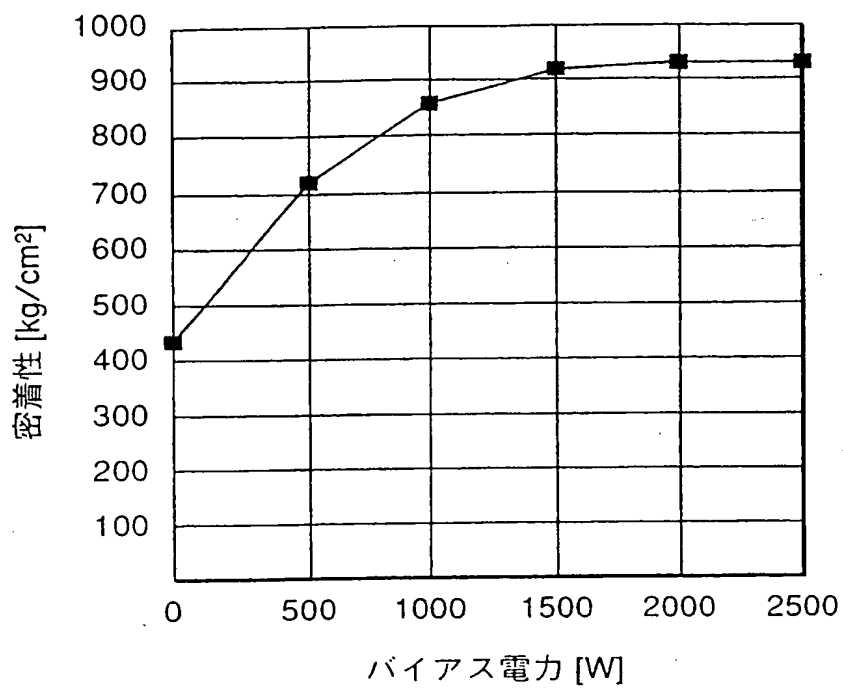


FIG.17

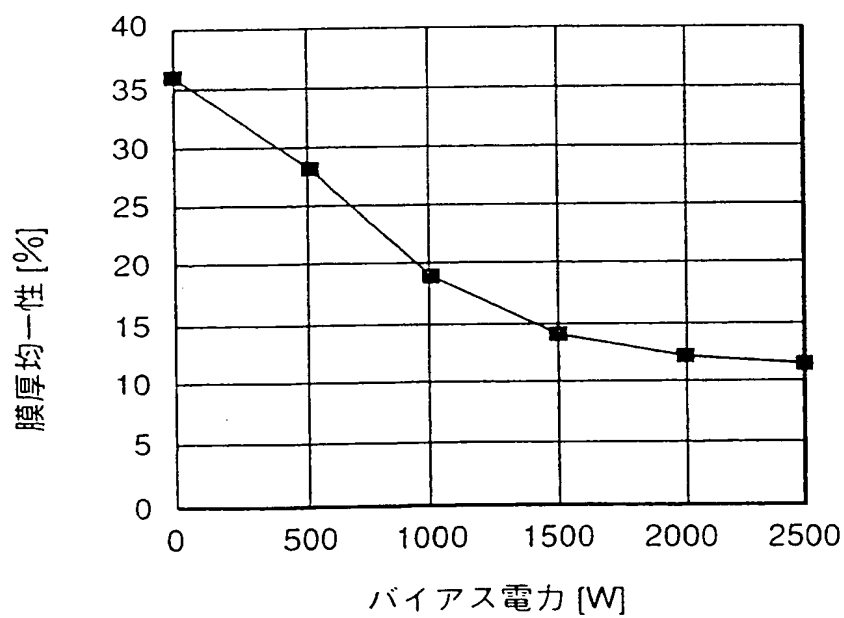


FIG.18

16/22

バイアス電力 (W)	アスペクト比					
	0.8	1.0	1.5	2.0	1.5	3.0
0	×	×	×	×	×	×
500	○	×	×	×	×	×
1000	○	○	○	×	×	×
1500	○	○	○	○	×	×
2000	○	○	○	○	○	○
2500	○	○	○	○	○	○

FIG.19

17/22

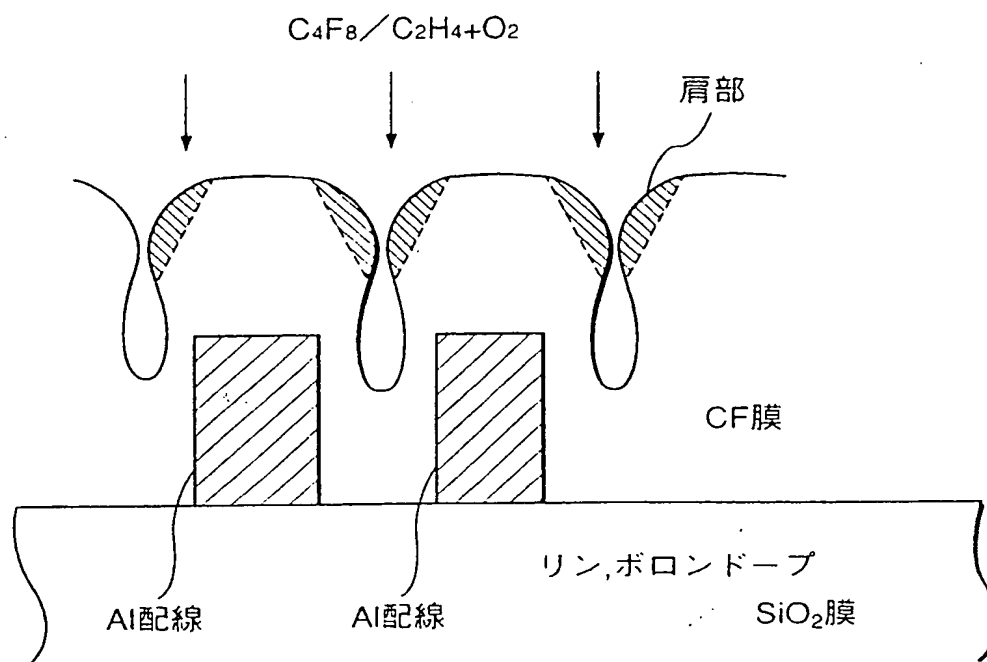


FIG.20

18/22

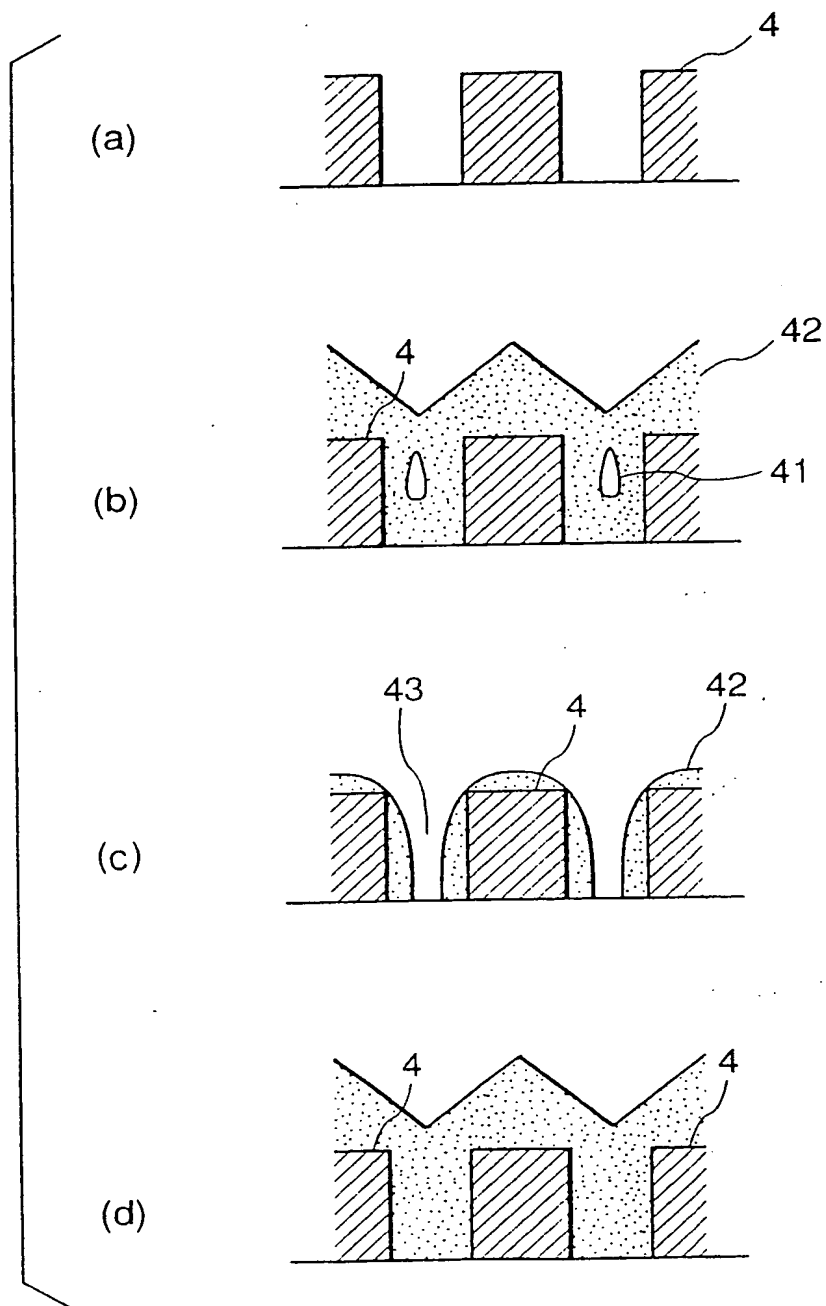


FIG.21

19/22

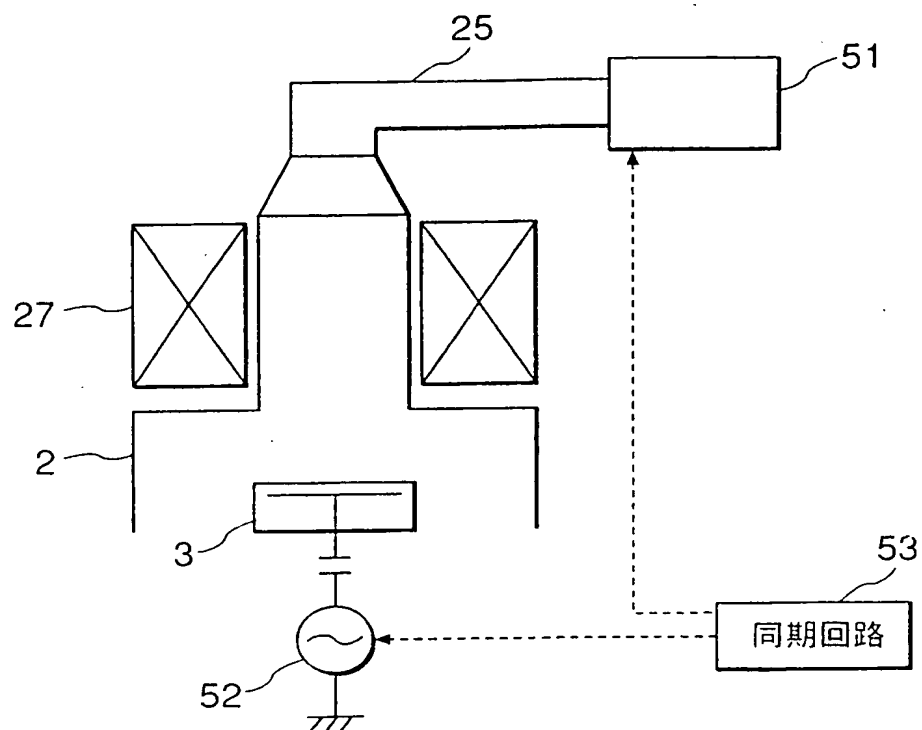


FIG.22

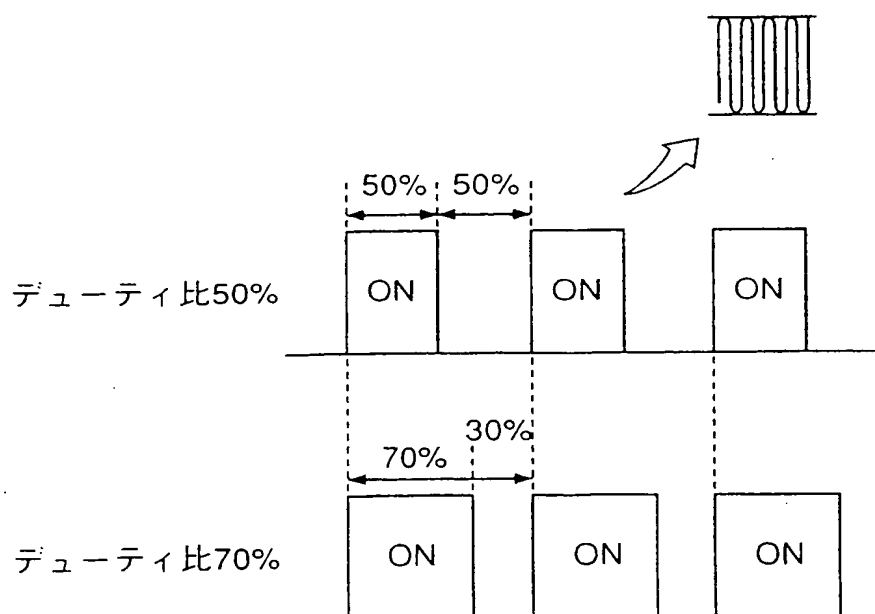


FIG.23

20/22

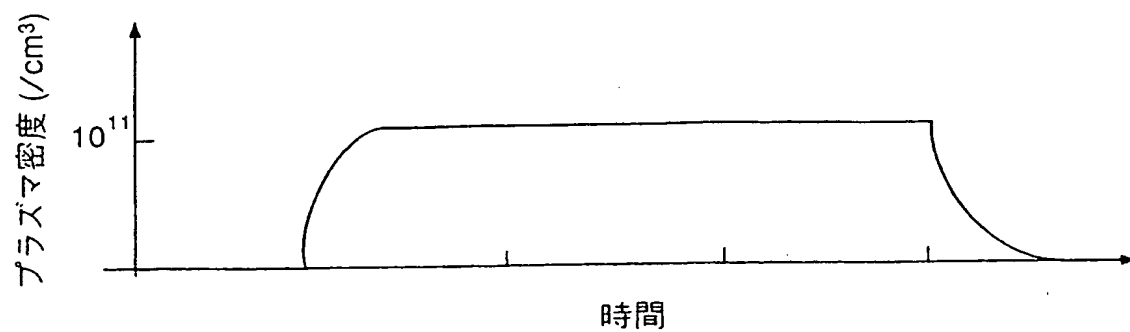


FIG.24 (a)

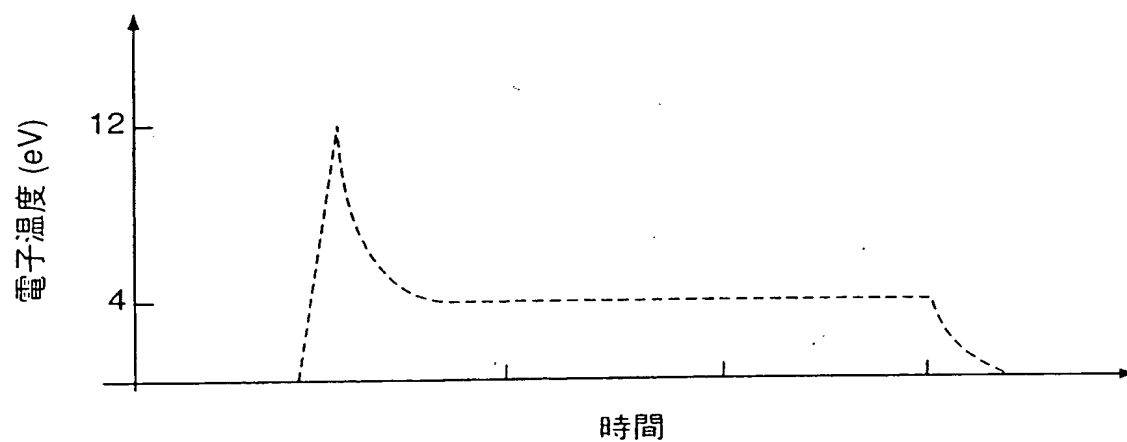


FIG.24 (b)

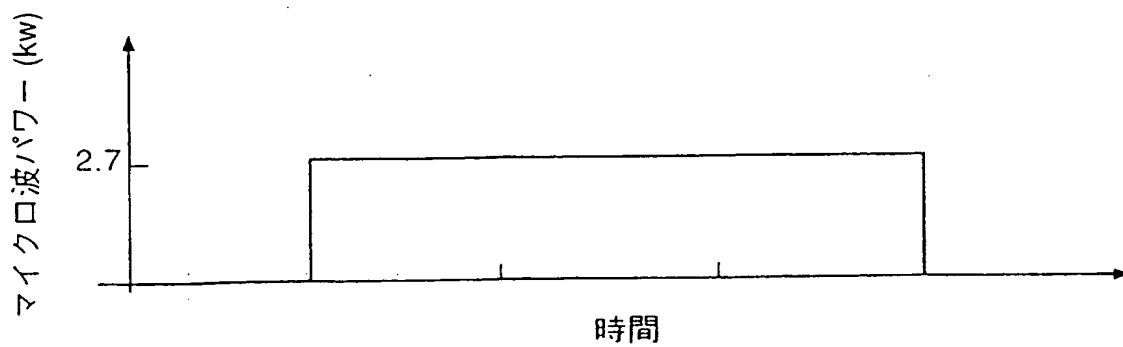


FIG.24 (c)

21/22

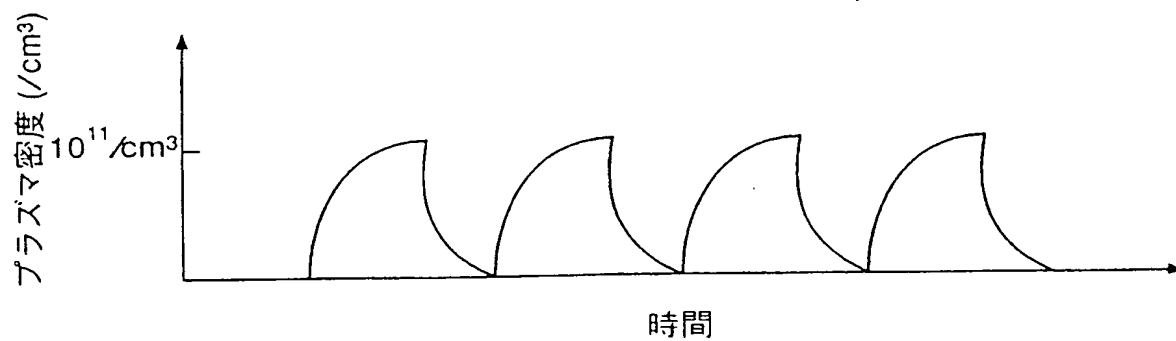


FIG.25 (a)

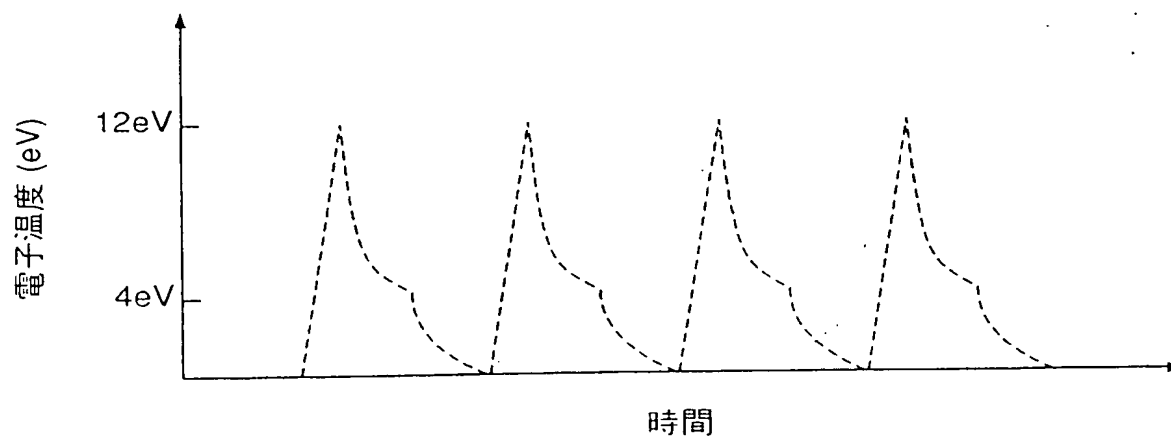


FIG.25 (b)

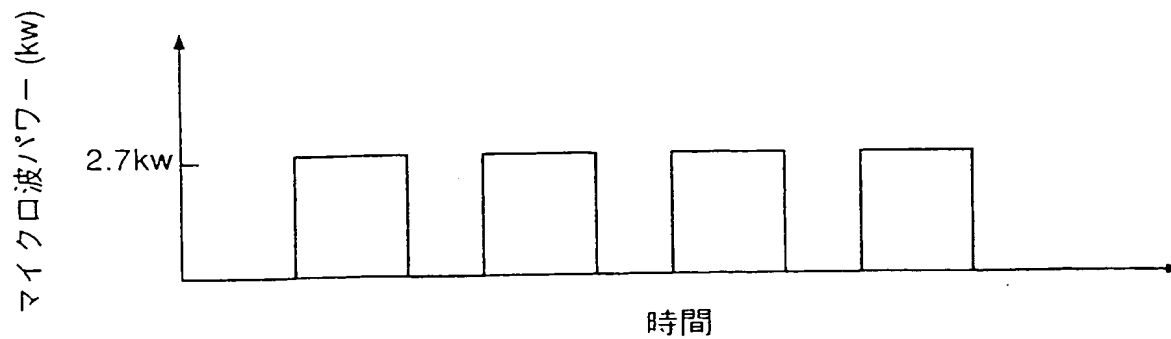


FIG.25 (c)



22/22

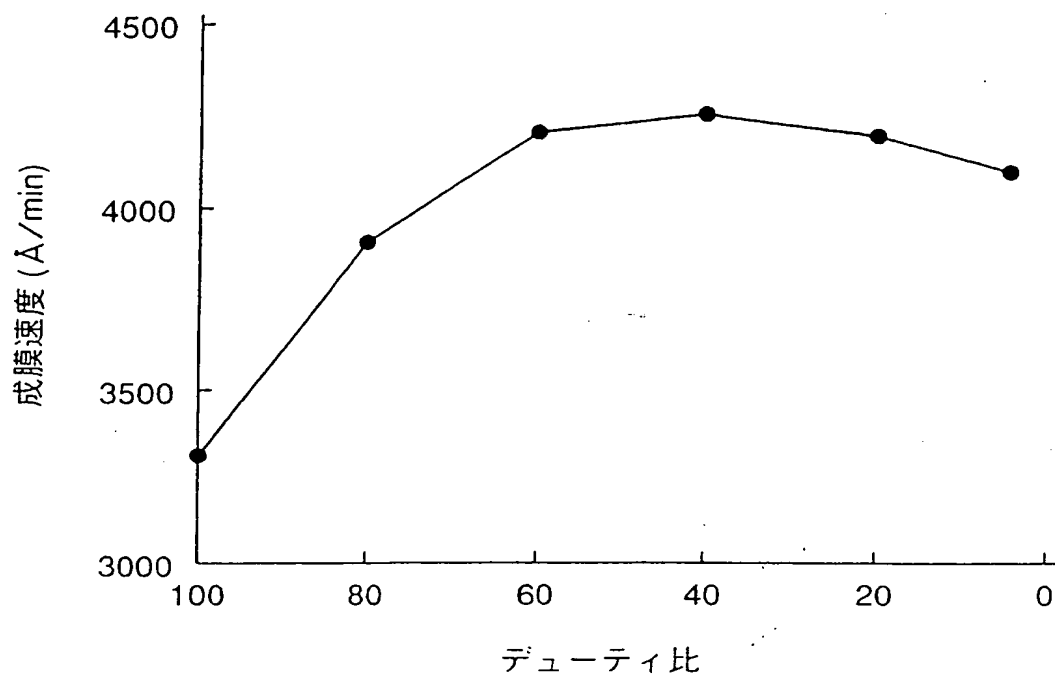


FIG.26

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04098

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> H01L21/314, H01L21/205, H01L21/31, C23C16/26, C23C16/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> H01L21/314, H01L21/205, H01L21/31, C23C16/26, C23C16/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1997 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994 - 1997

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1997 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	Applied Physics Letters, Vol. 68, No. 20, p.2864-2866, Refer to page 2864, left column, line 19 to right column 12th line from the bottom	1, 3 - 5 2, 6, 7, 10 8, 9, 11 - 14
X Y A	Thin Solid Films, Vol. 167, p.255-260	1 - 3 4 - 7 8 - 14
X Y A	Diamond Films and Technology, Vol. 6, No. 1, p.13-21, 1. Refer to Introduction, 2. Experimental	1 - 4 5 - 7 8 - 14
X Y A	JP, 8-83842, A (NEC Corp.), March 26, 1996 (26. 03. 96), Column 2, line 25 to column 3, line 6 ; column 3, lines 16 to 50 & EP, 701283, A2	1 - 3 4 - 7 11 - 14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

January 22, 1998 (22. 01. 98)

Date of mailing of the international search report

February 10, 1998 (10. 02. 98)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04098

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	"Thin Film Handbook (in Japanese)", edited by Nihon Gakujutsu Shinkokai Usumaku Dai 131 Iinkai, Omusha (December 10, 1983) p.229, see the column "[5] Reaction Process"	5 - 7, 12, 13
X	JP, 7-278822, A (Nisshin Electric Co., Ltd.),	10
Y	October 24, 1995 (24. 10. 95). Claims 1 to 8 ; column 7, lines 3 to 26 & EP, 653501, A1	11 - 14
X	JP, 6-216047, A (Anelva Corp.),	10
Y	August 5, 1994 (05. 08. 94). Column 4, line 7 to column 5, line 33 (Family: none)	11 - 14

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> H01L21/314, H01L21/205, H01L21/31, C23C16/26,  
C23C16/30

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> H01L21/314, H01L21/205, H01L21/31, C23C16/26,  
C23C16/30

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1997年  
日本国公開実用新案公報 1971-1997年  
日本国登録実用新案公報 1994-1997年  
日本国実用新案登録公報 1996-1997年

## 国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び 一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	Applied Physics Letters, Vol. 68, No. 20, p. 2864-2866, p. 2864左欄の上から19行-同右欄下から12行参照	1,3-5 2,6,7,10 8,9,11-14
X Y A	Thin Solid Films, Vol. 167, p. 255 -260	1-3 4-7 8-14
X Y A	Diamond Films and Technology, Vol. 6, No. 1, p. 13-21, 1. Introduction, 2. Experimental参 照	1-4 5-7 8-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.01.98

国際調査報告の発送日

10.02.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

今井 拓也

印

4M

9169

電話番号 03-3581-1101 内線 3464

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	J P, 8-83842, A (日本電気株式会社) 26. 3月. 1996 (26. 03. 96), 第2欄第25行-第3欄第6行, 第3欄第16-50行 & EP, 701283, A2	1-3 4-7 11-14
Y	日本学術振興会薄膜第131委員会編 薄膜ハンドブック (オーム社) (昭58-12-10) p. 229. 〔5〕反応過程の欄参照	5-7, 12, 13
X Y	J P, 7-278822, A (日新電機株式会社) 24. 10月. 1995 (24. 10. 95), 請求項1-8, 第7欄第3-26行 & EP, 653501, A1	10 11-14
X Y	J P, 6-216047, A (日電アネルバ株式会社) 5. 8月. 1994 (05. 08. 94), 第4欄第7行-第5欄第33行 (ファミリーなし)	10 11-14



10

10

10